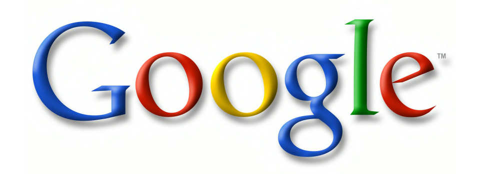



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXXIX.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1864.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1864.

Inhaltsanzeige des CXXIX. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die Monosulfomilchsäure; von Dr. Carl Schacht . . . 1
Ueber die Monosulfoäpfelsäure; von L. Carius 6
Untersuchungen über Chinidin und einige Weinsäure-Doppelsalze organischer Basen; von J. Stenhouse 15
Drei neue absolut isomere Körper, das Aethylglycolamid, Aethylglycocoll und Aethoxacetamid; von W. Heintz 27
Ueber die Einwirkung des Broms und des Bromwasserstoffs auf essigsaures Aethyl; von J. M. Crafts 50
Ueber die Einwirkung des Broms auf Bromacetyl und über die Tribromessigsäure; von H. Gal 53
Chemische Untersuchung der beim Lösen des Roheisens entstehenden Producte; von Dr. H. Hahn 57
Untersuchungen über die Toluide und ihre Homologe; von A. Riche und P. Bérard 77
Synthese der Milchsäure; von Dr. E. Lippmann 81
Untersuchungen über das amerikanische Erdöl; von J. Pelouze und A. Cahours 87
Beiträge zur Kenntniſs der Abietinsäure; von Richard L. Maly 94

Seite

Ueber einige Derivate des Naphtylamins; von W. H. Perkin und A. H. Church 104

Ueber die Bohne von Calabar; von J. Jobst und O. Hesse . 115

Ueber ein neu aufgefundenes Meteoreisen; von W. Wicke und F. Wöhler 121

Acetonitrilbromür; von Engler 124

Ueber den aus Aceton bei Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand entstehenden Alkohol 125

Ueber die Oxydation der Alkohole; von M. Berthelot . . . 126

Ueber die directe Umwandlung von Jodallyl zu Jodpropyl; von M. Simpson 127

Zweites Heft.

Ueber eine neue Klasse organischer Stickstoffverbindungen; von Prof. Dr. Adolph Strecker 129

Ueber die Terpentinölhydrate; von A. Oppenheim 149

Ueber die Aether des Terpins; von Demselben 157

Ueber Citramalsäure und Citraweinsäure; von L. Carius . . . 159

Ueber eine neue Säure der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$; von Demselben . 168

Untersuchungen über die durch negative Radicale ersetzbaren Wasserstoffatome mehräquivalentiger organischer Säuren; von Johannes Wislicenus 175

Ueber das Butylen; von V. de Luynes 200

Ueber Chinasäure, Ericinon und Arbutin; von C. Zwenger und C. Himmelmann 203

Ueber das Verhalten von Quecksilbersulfid zu Schwefelammonium; von Dr. A. Claus 209

Analyse eines Schorlamits vom Kaiserstuhl; von Demselben . 213

Ueber die Nachbildung des Rutils und Brookits und der Varietäten derselben, und das Titanfluorür; von P. Hautefeuille . . 215

Ein Beitrag zum Vorkommen des Inosits; von Dr. W. Marmé . 222

Seite
Ueber das fluorchromsaure Kali, eine neue Fluorverbindung; von August Streng 225
Ueber ein dreibasisch-arsenigsaures Bleioxyd; von Demselben 238
Ueber die chemischen Beziehungen der sogenannten Alkoholradicale; von Carl Schorlemmer 243
Ueber Narceïn; von O. Hesse 250
Ueber das flüchtige Alkaloïd der Arnica; von Demselben . . 254
Notiz über Naphtylaminfarbstoffe; von Hugo Schiff 255

Drittes Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Giefsen:
Ueber Einwirkung von Brom auf Acetylchlorid, Eigenschaften des dabei sich bildenden Monobromacetylbromids und daraus sich ableitende Producte; als Beitrag zur Darstellung substituirter Anhydride; von Dr. Alex. Naumann 257
Ueber die Hyperoxyde der Radicale organischer Säuren; von B. C. Brodie 282
Ueber die Verbindung des Traubenzuckers mit Bromnatrium; von J. Stenhouse 286
Chemische Untersuchungen über die Ernährung der Pflanze; von Prof. W. Knop 287
Vegetationsversuche mit Kartoffeln 333
Ueber die Reductionsproducte der Nitroanisylsäure; von P. Alexeyeff 343
Ueber einen dem Benzil isomeren Körper; von Demselben . . 347
Ueber das Verhalten des Schwefels und der schwefligen Säure zu Wasser bei hoher Temperatur; von Dr. C. Geitner . . . 350
Ueber einige Derivate des Amylenhydrats; von A. Wurtz . . 365
Vorläufige Notiz über gemischte Alkoholradicale der Amyl- und Phenylreihe; von B. Tollens und Rud. Fittig 369
Ueber die Aldehydnatur des Camphers; von Denselben . . . 371

Seite

Ueber die aus Weinsäure erhaltene Chloromaleïnsäure; von W. H. Perkin 373

Ueber das Vorkommen von Thallium in Braunstein 375

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Kupfer bei Zutritt der Luft; von M. Berthelot und L. Péan de Saint-Gilles 376

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIX. Bandes erstes Heft.

Ueber die Monosulfomilchsäure;

von Dr. *Carl Schacht*.

Die Darstellung der Monosulfoglycolsäure und die Untersuchung des Oxydationsproductes derselben von Carius *), liefs es nicht unwichtig erscheinen, eine der Glycolsäure homologe Säure in ähnlicher Weise zu studiren. Ich habe die Milchsäure gewählt.

Zur Darstellung der Monosulfomilchsäure wird das durch Destillation eines Gemenges von milchsaurem Calcium und Phosphorsuperchlorid **) erhaltene Product, bestehend aus Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid, nach der Zersetzung mit Wasser in der Kälte mit kohlensaurem Natrium gesättigt, dann auf je ein Mol. verbrauchten milchsauren Salzes ein Mol. Kaliumsulfhydrat hinzugesetzt und nach hinreichendem Abdampfen vier bis fünf Stunden lang im Oelbad etwas über 100^0 erhitzt. Dabei findet folgende Reaction statt :

$$\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta \\ K\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}\Theta \\ Cl\end{matrix} + \begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\Big\}S = KCl + \begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta \\ KH\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}.$$

*) Diese Annalen CXXIV, 43.

**) Um das theure Phosphorsuperchlorid zu sparen, habe ich versucht, durch Einwirken von Chlorschwefel auf milchsaures Calcium Chlorlactyl zu erhalten, bin aber zu keinem Resultate gelangt.

Die mit Wasser verdünnte Masse sättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, verjagt das Schwefelwasserstoffgas, verdünnt stark und fällt aus schwach ammoniakalischer Lösung mit essigsaurem Blei. Der erhaltene Niederschlag wird mit *kaltem* Wasser fast vollständig ausgewaschen, so dafs im Filtrat nur Spuren von Blei nachzuweisen sind, dann mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt und die erhaltene Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz eingedampft, um die Chlorwasserstoffsäure zu entfernen. Nach dem wiederholten Eindampfen mit Wasser wird nun die verdünnte Flüssigkeit in der Hitze mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, wo dann phosphorsaures Baryum herausfällt, während das Barytsalz der neuen Sulfosäure in Lösung bleibt.

Aus der Lösung des Baryumsalzes fällt man unter Zusatz von wenig Ammoniak wieder das Bleisalz durch essigsaures Blei, zerlegt dieses mit Schwefelwasserstoff und concentrirt die Lösung der freien Säure durch vorsichtiges Abdampfen im Wasserbade.

Die reine Monosulfomilchsäure krystallisirt in breiten Nadeln, die besenartig zusammengefügt sind; sie schmilzt unter 100° unzersetzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether auf, kann in verdünnter Lösung ohne sich zu zersetzen gekocht wurden, und wird durch nicht überschüssige Salpetersäure zu Propionschwefelsäure oxydirt, vgl. S. 3 f.

Monosulfomilchsaures Kalium erhält man aus dem Baryumsalz und schwefelsaurem Kalium. Es scheidet sich aus der syrupdicken Lösung im Vacuum in breiten Blättchen aus, zieht aber so leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, dafs es mir nicht möglich war, dasselbe in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten; es hat jedenfalls die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_3H_4\Theta\\ HK\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\ \Theta\end{matrix}$.

Monosulfomilchsaures Baryum krystallisirt in blumenkohlartigen Massen, löst sich leicht in Wasser, ist unlöslich in Alkohol und verändert sich bei 100^0 getrocknet nicht.

Durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr gaben 0,6404 Grm. direct 0,4352 Grm. schwefelsaures Baryum, und 0,4565 Grm. direct 0,3046 und durch Fällung mit Chlorbaryum noch 0,3055 schwefelsaures Baryum.

0,4862 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,3639 Grm. Kohlensäure und 0,1196 Grm. Wasser.

	Gefunden		Berechnet nach d. Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\HBa\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}$
	1.	2.	
Kohlenstoff	20,42	—	20,75
Wasserstoff	2,73	—	2,89
Baryum	39,95	39,22	39,48
Schwefel	—	18,33	18,44
Sauerstoff	—	—	18,44
			100,00.

Monosulfomilchsaures Blei ist amorph und bräunt sich bei längerem Aufbewahren.

Monosulfomilchsaures Silber. — Die Lösung des Baryumsalzes giebt mit salpetersaurem Silber einen weifsen, amorphen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist und sich schon unter 100^0 zersetzt.

Das Silbersalz von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\H.Ag\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}$ enthält 50,70 pC. Silber; 0,5123 Grm. gaben 0,3301 Chlorsilber und 0,0073 Silber, die 50,38 pC. Silber entsprechen.

Oxydationsproduct der Monosulfomilchsäure. — Die Monosulfomilchsäure bildet bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure unter Aufnahme von drei At. Sauerstoff eine Säure von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}SO\\C_3H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$, die früher von Buckton und Hofmann durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Propionamid dargestellt und Propionschwefelsäure genannt wurde. Um jedoch eine allzuheftige Oxydation und

die Bildung grofser Mengen von Oxalsäure und Schwefelsäure zu vermeiden, wendet man nur so viel Salpetersäure an, dafs diese in Stickstoffoxyd, Sauerstoff und Wasser zerfällt, auch mufs die Salpetersäure stark verdünnt sein. Man erwärmt das Gemisch gelinde auf dem Wasserbade und dampft langsam bis zur Trocknifs ab. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und in der Hitze mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Aus der Lösung erhielt ich nun ein Baryumsalz, welches ganz dieselben Eigenschaften zeigte, wie das von Buckton und Hofmann dargestellte und beschriebene propionschwefelsaure Baryum.

Die oben beschriebene Darstellungsart der Monosulfomilchsäure durch Fällung als Bleisalz wird durch die Anwesenheit bedeutender Mengen von Chlornatrium und phosphorsaurem Natrium sehr erschwert. Der folgende Versuch, die Monosulfomilchsäure auf eine andere Art darzustellen, lieferte indessen eine von dieser verschiedene Sulfosäure.

Die durch vorsichtiges Eintragen des Gemenges von Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid in Wasser erhaltene Lösung von Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Chlorpropionsäure wurde in der *Kälte* mit kohlensaurem Natrium gesättigt, dann in dem oben angegebenen Verhältnifs mit Kaliumsulfhydrat versetzt und vier bis fünf Stunden im Oelbade erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser neutralisirt man mit verdünnter Schwefelsäure und setzt noch so viel Schwefelsäure hinzu, dafs das entstandene Natriumsalz der Sulfosäure allein zersetzt wird, wobei diese sich als ölige Schicht auf der Oberfläche der concentrirten Salzlösung abscheidet. Man erhält sie rein durch Schütteln der Masse mit Aether, Entfernung des letzteren aus der Lösung durch Abdestilliren und längeres Stehen des Rückstandes unter der Luftpumpe.

Die so erhaltene Säure krystallisirt nicht und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Analyse ihrer Salze zeigt, dafs sie eine neue Sulfosäure von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)^2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}$ ist; wahrscheinlich entsteht sie aus der Monosulfomilchsäure durch Freiwerden von Schwefelwasserstoff :

$$\left[\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S \\ \Theta\end{matrix}\right]^2 - SH_2 = \left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)^2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S \\ \Theta_2\end{matrix};$$

ich habe sie *Monosulfodilactinsäure* genannt.

Monosulfodilactinsaures Kalium erhält man durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kalium. Es krystallisirt schwer aus der syrupdicken Lösung und zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an.

0,7528 Grm. des krystallisirten und bei 100° getrockneten Salzes gaben nach der Oxydation mit Salpetersäure durch Fällung mit Chlorbaryum 0,8035 schwefelsaures Baryum.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)_2 \\ HK\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}$
Schwefel	14,66	14,80.

Monosulfodilactinsaures Baryum erhält man durch Neutralisation der verdünnten Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryum in der Hitze. Es ist weifs, amorph, in Wasser leicht löslich und verändert sich bei 100° nicht.

0,7955 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei Bestimmung des Schwefels 0,7554 schwefelsaures Baryum, entsprechend 13,04 pC. Schwefel; die Formel $\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)_2 \\ HBa\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}$ verlangt 13,03 pC. Schwefel.

Oxydationsproduct der Monosulfodilactinsäure. — Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bildet diese Säure unter Aufnahme von drei At. Sauerstoff eine neue Säure von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}S\Theta \\ (\Theta_3H_4\Theta)^2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$, d. h. Dipropionschwefelsäure.

Man verfährt hierbei ganz wie bei der Oxydation der Monosulfomilchsäure. Das Baryumsalz stellt ein weifses amorphes Pulver dar.

Bei 100^0 getrocknet gaben 0,2762 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2013 Kohlensäure und 0,0607 Wasser. 0,4415 Grm. mit rauchender Salpetersäure oxydirt gaben direct 0,2830 Grm. schwefelsaures Baryum.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix} S\Theta \\ (\mathrm{C}_3H_4\Theta)^2 \\ Ba_2 \end{matrix}\right\} \Theta_4$
Kohlenstoff	19,87	19,95
Wasserstoff	2,44	2,22
Schwefel	8,80	8,86
Baryum	37,69	37,94
Sauerstoff	—	31,03
		100,00.

Ueber die Monosulfoäpfelsäure;

von *L. Carius.*

Monosulfoäpfelsäure läfst sich in ganz analoger Weise darstellen, wie die Monosulfoglycolsäure. Man löst zu diesem Zwecke Monobrombernsteinsäure, 1 Mol., in einer ziemlich concentrirten Lösung von Schwefelkalium, 2 Mol., auf, und erhitzt die erhaltene Lösung im Oelbade auf 110^0 etwa. Nach einigen Stunden ist die Reaction der folgenden Gleichung entsprechend beendigt :

$$\Theta_2\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}_4H_3Br\Theta_2 \\ K_2\end{matrix}\right. + SK_2 = BrK + \begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}_4H_3\Theta_2 \\ K_3\end{matrix}\right. *).$$

*) Ob dieses Salz 2 oder 3 At. Kalium enthalte, ist nicht untersucht worden; sondern nur festgestellt, dafs bei Anwendung von

Die Umsetzung geht rascher und sicherer vor sich durch Erhitzung der Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 150°; dabei wird indessen immer ein Theil der Säure unter Bildung von Kohlensäure und einem knoblauchartig riechenden Körper zersetzt.

Das Product der Reaction wird mit Essigsäure angesäuert, der Schwefelwasserstoff verjagt und nach Neutralisation mit Ammoniak in der Wärme durch essigsaures Blei genau ausgefällt. Der ausgewaschene Niederschlag enthält noch viel Bromblei, welches man durch Anwendung eines Ueberschusses von essigsaurem Blei nicht entfernen kann, da sich monosulfoäpfelsaures Blei ebenfalls in essigsaurem Blei auflöst Es ist daher nöthig, nach Zerlegung des in Wasser vertheilten Niederschlages durch Schwefelwasserstoff die abgeschiedene Säure durch vorsichtiges Abdampfen und mehrmalige Wiederholung desselben mit der Lösung des Rückstandes in Wasser von der Bromwasserstoffsäure zu befreien. Der bromfreie dunkelgefärbte Rückstand wird in Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt, und die farblose Lösung bei höchstens 40° zuletzt im luftverdünnten Raume verdampft.

Die so erhaltene Monosulfoäpfelsäure ist eine undeutlich krystallinische, an der Luft zerfliefsliche, stark saure Substanz; sie bräunt sich schon bei 100° und giebt bei stärkerem Erhitzen übelriechende Dämpfe. Wahrscheinlich wird sie bei der Darstellung zum Theil in Kohlensäure und einen mercaptanähnlichen Körper, vielleicht $\left.\begin{matrix}\Theta\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}$ *) zersetzt, da

---

weniger Schwefelkalium oder entsprechendem Kaliumsulfhydrat, als die Gleichung andeutet, Monobrombernsteinsäure unzersetzt bleibt.

*) Bei Darstellung von Monobrombernsteinsäure, im Wesentlichen nach der Methode von Kekulé (diese Annalen CXVII, 120),

man immer nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge derselben erhält. Die Lösung der freien Säure wird nicht durch essigsaures Baryum und nur unvollständig durch essigsaures Blei gefällt.

Monosulfoäpfelsaures Baryum entsteht als flockige Fällung bei Uebersättigung der ziemlich concentrirten Lösung der Säure mit Barytwasser und ist etwas löslich in Wasser. Der bei 80° getrocknete Niederschlag gab folgende analytische Resultate :

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,3245 Grm. Substanz 0,1996 Kohlensäure und 0,0475 Wasser, und durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre aus 0,4212 Substanz direct 0,3418 schwefelsaures Baryum erhalten, das Filtrat von letzterem gab weder mit Chlorbaryum noch Schwefelsäure eine Fällung.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_4H_4Ba_2O_2S$
Kohlenstoff	16,78	16,85
Wasserstoff	1,63	1,40
Baryum	47,71	48,07
Schwefel	11,14	11,23
Sauerstoff	—	22,45
		100,00.

---

habe ich auch bei Anwendung ganz reiner Bernsteinsäure kleine Mengen einer nach Aethylenbromür riechenden schweren öligen Flüssigkeit erhalten. Die geringe Menge derselben liefs keine genaue Untersuchung zu; doch spricht der Bromgehalt der Flüssigkeit für die Zusammensetzung $C_2H_3Br_3$. Danach würde ein Theil der Bernsteinsäure zerfallen nach der Gleichung :

$$C_4H_6O_4 + Br_2 = (BrH)_2 + (CO_2)_2 + C_2H_4;$$

das Auftreten von Kohlensäure bei der Reaction hat schon Kekulé beobachtet. — Zur Darstellung von Monobrombernsteinsäure habe ich die Röhren, jede mit 5 Grm. Bernsteinsäure, 2½ CC. Brom und 40 Grm. Wasser gefüllt, langsam auf 120° erhitzt. Von 20 solcher Röhren explodirte keine und die Monobrombernsteinsäure war nach einmaligem Umkrystallisiren rein.

Das *Bleisalz* wird aus der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure durch essigsaures Blei gefällt. Es ist löslich in Essigsäure und sintert beim Erhitzen mit Wasser, ohne zu schmelzen, oder sich merklich zu lösen, zu einer weifsen, käsigen, völlig amorphen Masse zusammen.

Monosulfoäpfelsaures Silber wird als ein sehr voluminöser, weifser, in Essigsäure und in Ammoniak löslicher Niederschlag durch salpetersaures Silber aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure gefällt. Er schwärzt sich schon beim gelinden Erwärmen und sehr leicht am Lichte.

Das unter der Luftpumpe, vor Licht geschützt, getrocknete Salz, 0,4685, gab bei der Oxydation mit Salpetersäure 0,3574 Grm. Chlorsilber und 0,0080 metallisches Silber, und 0,2863 schwefelsaures Baryum.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_4H_4Ag_2O_2S$
Silber	59,12	59,34
Schwefel	8,40	8,79.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dafs die Monosulfoäpfelsäure wie die Aepfelsäure für gewöhnlich nur 2 At. Wasserstoff durch Metalle vertreten läfst; es fehlte an Material, die wahrscheinliche dreibasische Natur dieser Säure näher zu prüfen.

Meiner früher *) gemachten Voraussetzung zufolge mufs durch Oxydation der Monosulfoäpfelsäure, indem sie auf ihr 1 At. S 3 At. O aufnimmt, eine s. g. organische Schwefelsäure entstehen, nämlich die *Bernsteinschwefelsäure* :

$$\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H_3\end{matrix}\right. + O_3 = O_4\left\{\begin{matrix}SO\\C_4H_3O_2.\\H_3\end{matrix}\right.$$

Diese Reaction findet in der That statt. — Monosulfoäpfelsäure wird von Salpetersäure so heftig oxydirt, dafs

*) Diese Annalen CXXIV, 43.

fast die ganze Menge der Säure in Schwefelsäure und Oxalsäure verwandelt wird, wenn man nicht die Salpetersäure in sehr verdünnter Lösung und in solcher Menge anwendet, wie sie der folgenden Gleichung entspricht : $(NH\Theta_3)_2 = N_2\Theta_2 + \Theta H_2 + \Theta_3$. Man löst die Monosulfoäpfelsäure in der zwanzigfachen Menge Wasser, setzt die Salpetersäure hinzu und dampft die Mischung bei 60 bis 80° auf ein kleines Volum ab; wird bei höherer Temperatur oder zur Trockne abgedampft, so zersetzt sich ein grofser Theil der Bernsteinschwefelsäure wieder in Schwefelsäure und eine schwefelfreie nicht krystallisirbare Säure. Die erhaltene Flüssigkeit enthält stets auch Schwefelsäure und Oxalsäure; man verdünnt daher, neutralisirt theilweise mit kohlensaurem Blei, fällt aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft bei 40° auf ein kleines Volum ab und schüttelt wiederholt mit Aether. Der nach Abdestilliren des Aethers aus der ätherischen Lösung bleibende Rückstand liefert bei längerem Verweilen unter der Luftpumpe warzige Krystalle von Bernsteinschwefelsäure. Diese Säure zeigt alle Eigenschaften der von Fehling aus Bernsteinsäure und Schwefelsäureanhydrid erhaltenen.

Bernsteinschwefelsaures Baryum, aus der Lösung der krystallisirten Säure durch Barytwasser als weifser Niederschlag erhalten, gab bei 100° getrocknet durch Oxydation :

0,4325 Grm. Substanz direct 0,2485 und durch Fällung mit Schwefelsäure noch 0,1264 schwefelsaures Baryum.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_4H_3Ba_3S\Theta_7$
Baryum	50,97	51,33
Schwefel	7,89	7,99.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der krystallisirten Säure giebt mit essigsaurem Blei und mit salpetersaurem Silber weifse Fällungen, die letztere färbt sich beim Erwär-

men rasch dunkel; Nickel- und Kupfersalze bringen keine Fällungen hervor.

Die bis jetzt festgestellten Beispiele der Bildung dieser früher s. g. gepaarten Schwefelsäuren *) aus einer Sulfosäure gleicher Basicität durch Aufnahme von 3 At. Θ auf 1 At. S der letzteren, lassen keinen Zweifel mehr, dafs die Reaction eine *allgemeine* sei. In vielen Fällen indessen werden die Schwierigkeiten, das Oxydationsproduct zu isoliren, die Beobachtung der Reaction sehr erschweren. Diese Schwierigkeiten liegen immer in der so leicht stattfindenden weiter gehenden Oxydation, wobei dann der Schwefel als Schwefelsäure abgeschieden und Oxalsäure gebildet wird, oder auch die der Sulfosäure entsprechende nur Sauerstoff enthaltende Säure **) entsteht. Bei den der aromatischen Reihe angehörigen Säuren scheint die letztere Zersetzung noch unterstützt zu werden durch die grofse Neigung dieser Körper, Nitroverbindungen zu bilden, wie die folgenden Versuche zeigen.

Monosulfosalicylsäure entsteht leicht durch vorsichtiges Eintragen des Productes der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salicylsäure in eine wässerige Lösung von überschüssigem Schwefelkalium, nach der Gleichung :

$$\begin{matrix}\Theta \\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_7H_4\Theta \\ H\end{matrix}\right. + SK_2 = ClK + \begin{matrix}\Theta \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_7H_4\Theta \\ KH\end{matrix}\right. .$$

Man erhält eine rothgelbe Lösung, aus welcher durch Salzsäure eine harzige halbflüssige Masse abgeschieden wird. Verdünnter Alkohol entzieht dieser unter Zurücklassung von

*) Vgl. auch die vorhergehende Abhandlung : *Ueber Monosulfomilchsäure, von Dr. Schacht.*

**) Das oben angedeutete Zerfallen der Bernsteinschwefelsäure bei zu starkem Abdampfen der noch Salpetersäure enthaltenden Lösung ist höchst wahrscheinlich :

$$C_4H_6S\Theta_7 + \Theta H_2\Theta = SH_2\Theta_4 + C_4H_6\Theta_5.$$

Schwefel die Monosulfosalicylsäure, welche nach dem Verdampfen des Alkohols unter der Luftpumpe als bräunlich-gelbe, amorphe, durchscheinende Masse zurückbleibt. Sie löst sich nicht in Wasser; ihre alkoholische Lösung reagirt stark sauer. Die Salze der Säure sind sämmtlich amorph, die der Alkalimetalle in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich und trocknen zu durchscheinenden bräunlichen Massen ein. Das Baryumsalz, durch Fällung der verdünnten alkoholischen Lösung der freien Säure mit essigsaurem Baryum als fleischfarbene Lösung erhalten, gab bei der Analyse mit der Formel $C_7H_5BaSO_2$ gut übereinstimmende Resultate. Aehnlich wie das Baryumsalz lassen sich auch das Blei-, Silber- und andere Salze erhalten; sie sind röthlich gefärbte, voluminöse Fällungen, die sehr leicht unter Abscheidung von Schwefelmetall zersetzt werden. Ich habe mehrere dieser Salze untersucht, bin aber nicht im Stande gewesen, sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten; der Metallgehalt war stets zu hoch, der Kohlenstoffgehalt zu niedrig. Wahrscheinlich ist auch die auf angegebene Weise dargestellte Säure noch nicht rein.

Behandelt man die Monosulfosalicylsäure vorsichtig mit Salpetersäure, am Besten durch Zusatz von einer zur völligen Oxydation unzureichenden Menge Salpetersäure zu der Lösung der Säure in sehr verdünntem Alkohol und Abdampfen, so erhält man unter allen Umständen zunächst eine leicht schmelzbare rothgelbe krystallinische, in Wasser wenig lösliche Säure, die ein Nitrosubstitutionsproduct der Monosulfosalicylsäure zu sein scheint, und bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure Trinitrophenylalkohol und Schwefelsäure liefert. Die wässerige Flüssigkeit, welche durch Waschen dieser rothgelben Nitrosäure mit Wasser erhalten wird, enthält Schwefelsäure, Salicylsäure und Benzoëschwefelsäure,

letztere jedoch in so kleiner Menge, dafs sie nur an den Eigenschaften ihres Bleisalzes erkannt werden konnte.

Im Anschlufs an die Untersuchung der Oxydationsproducte mehrbasischer Sulfosäuren war es nothwendig, die Frage zu entscheiden, ob aus einbasischen Sulfosäuren dieselben Oxydationsproducte entstehen könnten, wie aus den von ihnen nur durch gröfseren Sauerstoffgehalt verschiedenen mehrbasischen, z. B. aus Thiacetsäure Essigschwefelsäure :

$$S\begin{cases}C_2H_3O\\H\end{cases} + O_4 = O_2\begin{cases}SO\\C_2H_2O\\H_2\end{cases}.$$

Da nach meinen Untersuchungen bei Oxydation von Sulfokörpern immer auf S nur O_3 aufgenommen werden, so wäre die Bildung einbasischer Oxydationsproducte wahrscheinlicher :

$$S\begin{cases}C_2H_3O\\H\end{cases} + O_3 = O_2\begin{cases}SO\\C_2H_3O\\H\end{cases}.$$

Herr C. G. W h e e l e r aus Chicago hat diese Frage einer näheren Prüfung unterworfen, und gefunden, dafs Thiacetsäure sowie Thiobenzoësäure bei der Oxydation unter allen Umständen in Schwefelsäure und Essigsäure oder Benzoësäure zerfallen :

$$S\begin{cases}C_2H_3O\\H\end{cases} + O_4 + OH_2 = SH_2O_4 + O\begin{cases}C_2H_3O\\H\end{cases},$$

und keine Spur einer schwefelhaltigen organischen Säure entsteht. Die Versuche wurden in saurer Flüssigkeit mit den freien Säuren und Salpetersäure oder statt dieser Chromsäure, und ferner in neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit den Kalisalzen der Thiacetsäure oder Thiobenzoësäure und übermangansaurem Kali angestellt. Ueberschüssige Salpeter-

säure bildet bei Thiobenzoësäure leicht Nitrobenzoësäure, bei Thiacetsäure wurde die Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure wahrgenommen. Diesen einbasischen Sulfosäuren scheinen also gar keine der schwefligen Säure sich anschliefsende Säuren zu entsprechen.

Es liegt kein Grund zu der Annahme vor, dafs nicht dieselbe Sulfosäure, welche durch Reduction einer der schwefligen Säure verwandten organischen Säure entsteht, auch diese letztere durch Oxydation wieder geben müfste. Daher mufs für die von Vogt *) beobachtete Bildung von Thiacetsäure durch Reduction des Chlorides der Essigschwefelsäure eine weitere Erklärung gesucht werden. Ich glaube, dafs diese darin liegt, dafs das Chlorid der s. g. Essigschwefelsäure d. h. der glycolschwefligen Säure, $\Theta_3\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_2H_2\Theta\\ H_2\end{matrix}\right.$, sich zugleich verhält wie das Chlorid der einfach-gechlorten essigschwefligen Säure, $\Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_2H_2Cl\Theta\\ H\end{matrix}\right.$. $\begin{matrix}\Theta\\ Cl_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_2H_2\Theta\end{matrix}\right.$ verhält sich wie $\begin{matrix}\Theta\\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_2H_2Cl\Theta\end{matrix}\right.$.

Die Bildung von Thiacetsäure aus diesem Chlorid würde dann nach folgenden Gleichungen stattfinden :

$$\begin{matrix}\Theta\\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_2H_2Cl\Theta\end{matrix}\right. + \Theta H_2 = \Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_2H_2Cl\Theta\\ H\end{matrix}\right.,$$

$$\Theta_2\left\{\begin{matrix}S\Theta\\ C_2H_2Cl\Theta\\ H\end{matrix}\right. + H_7 = ClH + (\Theta H_2)_3 + S\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right..$$

---

*) Diese Annalen CXIX, 153.

Untersuchungen über Chinidin und einige Weinsäure-Doppelsalze organischer Basen;

von *J. Stenhouse* *).

Chinidin wurde bekanntlich zuerst von Henry und Delondre und auch von Sertürner in dem sogenannten Chinoïdin des Handels beobachtet, welches aus den Mutterlaugen von der Fabrikation des schwefelsauren Chinins erhalten wird und der Hauptsache nach aus Chinidin, Chinin und harzartigen Substanzen besteht. Van Heijningen schied indessen zuerst das Chinidin, welches er β-Chinin nannte, im reinen und krystallinischen Zustand aus diesem Gemenge ab; er stellte auch fest, dafs das Chinidin mit dem Chinin isomer ist. Die Wirkung des Chinidins auf das polarisirte Licht wurde durch Pasteur untersucht, welcher beobachtete, dafs eine Lösung dieser Base in wasserfreiem Alkohol die Polarisationsebene nach Rechts dreht, während eine ähnliche Lösung von Chinin Ablenkung nach Links bewirkt (Bouchardat).

Da bis jetzt nur wenige Chinidinsalze, und diese namentlich durch van Heijningen, analysirt worden sind, wurde ich veranlafst noch einige weitere darzustellen, und aufserdem auch die Einwirkung von Jodäthyl auf die Base zu untersuchen. Das Chinidin, welches ich zu dieser Untersuchung verwendete, verdanke ich Hrn. John Elliott Howard von Stratford. Es war vollkommen weifs und bestand aus breiten deutlichen Krystallen. Vor der Anwendung krystallisirte ich es jedoch noch einmal aus Alkohol um.

*) Aus den Proceedings of the London Royal Society XII, 491 vom Verfasser mitgetheilt.

Das Chinidin gab mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung, und die Lösungen seiner Salze zeigten alle fast eben so starke Fluorescenz wie die von Chininsalzen. Eine Lösung des schwefelsauren Salzes gab auch Herapath's s. g. schwefelsaures Jodchinidin, welche Verbindung in langen vierseitigen Prismen von tief-granatrother Farbe und mit den anderen bekannten Eigenschaften erhalten wurde.

Das reine *Chinidin* ergab bei 100° C. getrocknet eine der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ entsprechende Zusammensetzung.

0,343 Grm. gaben 0,9315 Grm. CO_2 und 0,238 Grm. HO, entsprechend 74,04 pC. C und 7,71 pC. H. Nach der Formel berechnen sich 74,08 pC. C und 7,4 pC. H.

Platindoppelsalz des Chinidins, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HCl + 2 $PtCl_2$. — Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Chinidin scheidet sich, wenn die Lösung kalt und concentrirt war, sofort ein Niederschlag aus; werden aber verdünnte oder heifse Lösungen angewendet, so krystallisirt das Platindoppelsalz erst nach einiger Zeit aus. Es ist sehr schwerlöslich sowohl in kaltem als in heifsem Wasser, krystallisirt jedoch aus der Lösung in kochender verdünnter Salzsäure in glänzenden aber unregelmäfsig ausgebildeten Krystallen, welche bei dem Erhitzen bis etwa 200° sich unter Entwicklung eines eigenthümlichen, etwas an den von Weifsdorn erinnernden Geruchs zersetzen.

0,7485 Grm. dieses Doppelsalzes, bei 150° getrocknet, gaben bei dem Glühen 0,1995 Grm. Pt = 26,66 pC. Nach der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HCl + 2 $PtCl_2$ berechnen sich 26,81 pC. Pt.

Das freie Chinidin sowohl als das Platindoppelsalz wurden durch Liebig schon vor einer Reihe von Jahren analysirt; aber da er amorphes Chinoidin anwendete, so vermuthete Gerhardt, dafs die Versuche mit einem Gemische der drei isomeren Basen : Chinidin, Chinicin und Chinin angestellt wurden.

Golddoppelsalz des Chinidins, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HCl + 2 $AuCl_3$. — Diese Verbindung scheidet sich bei Zusatz eines Ueberschusses von Goldchlorid zu einer Lösung von Chinidin in Chlorwasserstoffsäure als ein hellgelber Niederschlag aus. Das Salz scheint durch Kochen mit Wasser zersetzt zu werden; es wird dabei braun und scheint zu schmelzen. Man mufs es defshalb in der Kälte fällen. Gut ausgewaschen im leeren Raum getrocknet verlor es bei dem Erhitzen auf 100° etwa 0,5 pC., wahrscheinlich hygroscopisches Wasser; weiter auf 115° erhitzt schmolz es, färbte es sich braun und begann es sich zu zersetzen.

0,3575 Grm. des bei 100° getrockneten Golddoppelsalzes gaben 0,14 Grm. Au oder 39,15 pC. Nach der oben gegebenen Formel berechnen sich 39,2 pC. Au.

Verbindung des Chinidins mit salpetersaurem Silber, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $AgNO_6$. — Diese Verbindung wurde dargestellt durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber zu einer alkoholischen Lösung von Chinidin; das Gemische erstarrte fast in Folge der Ausscheidung der genannten Verbindung in Form kleiner Nadeln. Diese wurden auf ein Filter gegeben und mit kaltem Wasser, in welchem sie fast gar nicht löslich sind, gut ausgewaschen. Die Verbindung wurde dann aus heifsem Wasser, das mit Salpetersäure schwach angesäuert war, umkrystallisirt; bei dem Erkalten des Filtrats schied sie sich in schönen seideartigen Nadeln aus, welche, von der Mutterlauge befreit und zwischen Fliefspapier getrocknet, den Glanz von metallischem Silber, wie diefs durch Glühen der Silbersalze organischer Säuren erhalten wird, zeigten. Sie erleidet bei jedesmaligem Umkrystallisiren theilweise Zersetzung, namentlich aber wenn Weingeist an der Stelle von Wasser angewendet wird, wo die Lösung durch reducirtes Silber schwarz gefärbt wird.

0,401 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,115 Grm. AgCl, entsprechend 0,08656 Grm. oder 21,59 pC. Ag. Die oben angegebene Formel erfordert 21,86 pC. Ag.

Quecksilberdoppelsalz des Chinidins, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HCl + HgCl. — Diese Verbindung scheidet sich bei dem Mischen der Lösungen von salzsaurem Chinidin und Quecksilberchlorid als ein weifses Pulver aus. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in heifsem, namentlich wenn das Wasser mit Salzsäure angesäuert ist; aber sie kann nicht gut aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt werden, da sie sich manchmal in harzartigen Massen ausscheidet. Das beste Lösungsmittel, um diese Verbindung krystallisirt zu erhalten, ist siedender Alkohol; sie löst sich darin leicht und scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in perlmutterartigen Blättchen aus. Unter Wasser, aber nicht im trocknen Zustand, schmilzt sie bei 100°.

0,626 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,507 Grm. AgCl, entsprechend 20,01 pC. Cl. Nach der oben gegebenen Formel berechnen sich 20,00 pC. Cl.

Zinkdoppelsalz des neutralen chlorwasserstoffsauren Chinidins, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2HCl + 2 ZnCl. — Diese Verbindung scheidet sich bei Zusatz einer mäfsig concentrirten, einen geringen Ueberschufs von Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung von Chlorzink zu einer alkoholischen Lösung von Chinidin als ein körniges Pulver aus. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem wie in heifsem Wasser, aber löst sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und in 50 procentigem Weingeist, aus welcher letzteren Lösung sie in Formen krystallisirt, welche eine gewisse Aehnlichkeit mit dem scalenoëdrisch krystallisirten Kalkspath zeigen.

0,447 Grm. dieser Verbindung, die aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure krystallisirt und bei 100° getrocknet war, gaben 0,4825 Grm. AgCl, entsprechend 0,1193 Grm. oder 26,7 pC. Cl. Nach der oben gegebenen Formel berechnen sich 26,65 pC. Cl.

Zinkdoppelsalz des basischen chlorwasserstoffsauren Chinidins, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HCl + ZnCl. — Die eben beschriebene Verbindung verliert bei wiederholtem Umkrystallisiren einen Theil ihres Gehalts an Chlorwasserstoffsäure und an Chlorzink. Eine Lösung der so behandelten Verbindung gab bei langsamem Verdunsten Krystalle von beträchtlicher Gröfse, hexagonale Tafeln und Prismen. Diese Krystalle wurden nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen; das Zink und das Chinidin wurden zusammen mittelst kohlensauren Natrons gefällt und nach dem Auswaschen des Niederschlags mit Wasser wurde das Chinidin mittelst siedenden Alkohols ausgezogen; das rückständige Zinkoxyd wurde dann nochmals mit Wasser gewaschen und in gewöhnlicher Weise geglüht.

0,7335 Grm. des Doppelsalzes gaben 0,0680 Grm. ZnO, entsprechend 0,05456 Grm. oder 7,44 pC. Zn. Die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HCl + 2 ZnCl erfordert 12,2 pC., die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HCl + ZnCl 7,58 pC. Zn.

Oxalsaures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HC_2O_4, HO. — Es bildet sich, wenn Oxalsäure genau mit Chinidin neutralisirt wird. Es besteht aus sehr kleinen zerbrechlichen Krystallen, welche fast unlöslich in kaltem, beträchtlich löslicher in heifsem Wasser sind und aus dieser Lösung bei dem Abkühlen derselben wieder krystallisiren. Das durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigte und bei 100° getrocknete Salz wurde analysirt.

0,206 Grm. gaben 0,502 Grm. CO_2 und 0,133 Grm. HO, entsprechend 66,45 pC. C und 7,17 pC. H. Nach der obigen Formel berechnen sich 66,67 pC. C und 6,88 pC. H.

Es ist diefs also offenbar das neutrale oxalsaure Salz, und ganz verschieden nach Aussehen und Eigenschaften von dem sauren oxalsauren Salz $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $H_2C_4O_8$ + 2 aq., welches van Heijningen erhielt.

Pikrinsaures Chinidin. — Chinidin löst sich in einer siedenden und nicht allzu concentrirten Lösung von Pikrin-

säure; aber bei dem Erkalten der Lösung scheiden sich nicht Krystalle, sondern eine harzartige Masse aus. Wird die letztere in heifsem Alkohol gelöst und die Lösung verdunstet, so scheidet sich das Salz in harzigen Klümpchen ab, welches also in dieser Beziehung dem entsprechenden Chininsalz ähnlich ist.

Einwirkung des Jodäthyls auf Chinidin. — Jodäthyl wirkt auf Chinidin sehr leicht ein, so dafs, wenn beide Substanzen (unter Anwendung eines Ueberschusses von Jodäthyl) zusammen in einem Kolben mit durchbohrtem Kork und aufgesetztem langem Glasrohre, um das Jodäthyl zu condensiren, erhitzt werden, rasch Verbindung erfolgt und die Einwirkung nach einer halben Stunde vollendet ist. Wasser wird dann zugesetzt und der Ueberschufs des Jodäthyls abdestillirt; den Rückstand löst man in verdünntem Alkohol und läfst die filtrirte Lösung krystallisiren. Die Flüssigkeit wird bei dem Erkalten halbfest, in Folge davon, dafs sich die Jodverbindung des Aethylchinidins in langen seideartigen Nadeln ausscheidet. Diese werden mit kaltem Wasser gewaschen, in welchem sie fast unlöslich sind, und dann aus siedendem verdünntem Weingeist umkrystallisirt, gewaschen und bei 100° getrocknet.

0,5600 Grm. der so dargestellten Jodverbindung gaben 0,2735 Grm. AgJ, entsprechend 0,1478 Grm. oder 26,39 pC. J. Nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{24}N_2O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}J$ berechnen sich 26,46 pC. J.

Zur Darstellung des *Platindoppelsalzes des Aethylchinidins* wurde die eben besprochene Jodverbindung mit Chlorsilber behandelt, wo die Chlorverbindung des Aethylchinidins in Lösung geht und Jodsilber sich bildet, und zu der von letzterem abfiltrirten, nun jodfreien Flüssigkeit wurde Platinchlorid gesetzt. Das Platindoppelsalz schied sich als ein blafsgelbes Pulver aus; es ist fast unlöslich in kaltem sowohl als in heifsem Wasser, aber etwas löslich in siedender ver-

dünnter Chlorwasserstoffsäure, aus welcher Lösung es sich bei dem Abkühlen derselben fast vollständig wieder abscheidet.

0,537 Grm. solchen Doppelsalzes, das nur mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet war, gaben 0,137 Grm. Pt, entsprechend 25,61 pC.

Die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4 \begin{matrix} C_4H_5Cl \\ HCl \end{matrix}$ 2 $PtCl_2$ verlangt 25,86 pC. Pt.

Aethylchinidin-Oxydhydrat. — Behandelt man die Jodverbindung des Aethylchinidins mit schwach überschüssigem Silberoxyd, so erhält man eine Lösung des Oxydhydrates. Die Lösung schmeckt sehr bitter, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an und reagirt selbstverständlich stark alkalisch. Bei dem Eindampfen giebt sie keine Krystalle.

Einwirkung des Jodäthyls auf Aethylchinidin-Oxydhydrat. — Läfst man Jodäthyl und eine concentrirte Lösung von Aethylchinidin-Oxydhydrat in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° auf einander einwirken, so bilden sich nach etwa einstündigem Erhitzen Krystalle. Diese wurden aus der Röhre genommen, mit ein wenig Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier getrocknet und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Die Analyse ergab indessen, dafs sie nur aus der wieder gebildeten Jodverbindung des Aethylchinidins bestanden.

0,4435 Grm. gaben 0,2165 Grm. AgJ, entsprechend 0,117 Grm. oder 26,38 pC. J. Nach der Formel $\left.\begin{matrix} C_{40}H_{24}N_2O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}J$ berechnen sich 26,46 pC. J.

Nach diesen Versuchen enthält das Chinidin keinen ersetzbaren Wasserstoff und stimmt es in dieser Beziehung mit Chinin und Cinchonin, in deren Gesellschaft es vorkommt, überein.

Weinsäure-Doppelsalz von Chinidin und Antimon. — Wird überschüssiges Chinidin in Pulverform zu einer kalten

gesättigten Lösung von Brechweinstein gesetzt und das Gemisch bis zu beginnendem Sieden erwärmt, so löst sich das Chinidin ziemlich rasch auf, während zugleich Antimonoxyd ausgefällt wird. Bei dem Erkalten der siedendheifs filtrirten Lösung scheidet sich das Weinsäure-Doppelsalz in sehr langen, oft über einen Zoll in der Länge messenden, feinen seideartigen Nadeln aus. Das überschüssig angewendete Chinidin bleibt mit dem ausgefällten Antimonoxyd auf dem Filter. Das Doppelsalz ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in heifsem Wasser, aus welcher Lösung es leicht krystallisirt erhalten werden kann. Es ist auch leicht löslich in siedendem Weingeist, aus welcher Lösung es sich bei dem Erkalten derselben fast vollständig in Büscheln dünner Nadeln abscheidet. Dieses Doppelsalz wurde mit Sorgfalt auf einen etwaigen Kaligehalt untersucht; nach dem Ausfällen des Antimons mittelst Schwefelwasserstoff liefs es keinen bemerkbaren Rückstand beim Glühen und bei Zusatz von einem Tropfen Platinchlorid gab es keine Fällung; es konnte somit kein Kali enthalten.

Das im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Doppelsalz ergab 0,5 bis 1 pC. anscheinend hygroscopisches Wasser, welches bei 100⁰ entweicht. Das bei der letzteren Temperatur getrocknete Doppelsalz hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{24}N_2O_4H \\ SbO_3\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{12}$.

Das im leeren Raume getrocknete Doppelsalz gab die folgenden Resultate :

I. 0,3850 Grm. gaben 0,6750 Grm. CO_2 und 0,1780 Grm. HO.

II. 0,2375 Grm. gaben 0,4175 Grm. CO_2 und 0,1270 Grm. HO.

III. 0,5380 Grm. gaben 0,1398 Grm. SbO_4.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren und Trocknen bei 100⁰ ergab die Verbindung folgende Resultate :

IV. 0,5815 Grm. gaben 1,0100 Grm. CO_2 und 0,2550 Grm. HO.

V. 0,5110 Grm. gaben 0,893 Grm. CO_2 und 0,224 Grm. HO.

Von einem im leeren Raum getrockneten Präparat gaben :

VI. 0,7195 Grm. 0,1949 Grm. SbS_3. Dieses Präparat enthielt noch 1,3 pC. HO; also entsprechen 0,7195 Grm. 0,7101 bei 100° getrockneter Substanz.

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{48}	288	47,28	47,80	47,94	—	47,36	47,66	—
H_{29}	29	4,76	5,13	5,94	—	4,87	4,87	—
N_2	28	4,59	—	—	—	—	—	—
O_{18}	144	23,63	—	—	—	—	—	—
Sb	120,3	19,74	—	—	20,53	—	—	19,61
	609,3	100,00.						

Um festzustellen, dafs der Filterrückstand neben ungelöstem Chinidin ausgefälltes Antimonoxyd enthielt, wurde er mit heifsem Alkohol ausgewaschen und in starker Chlorwasserstoffsäure gelöst. Diese Lösung gab mit Wasser und Schwefelwasserstoff die für Antimon characteristischen Reactionen. — Die Mutterlauge, welche sich gegen Reagenspapiere ganz neutral erwies und aus welcher durch Concentriren derselben möglichst viel von dem Chinidinsalz ausgeschieden war, wurde auf Kali und Weinsäure untersucht und ergab einen Gehalt an diesen beiden Substanzen. Die Reaction läfst sich somit durch die folgende Gleichung ausdrücken :

$$2 \left.\begin{matrix} K \\ SbO_2 \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{12} + C_{40}H_{24}N_2O_4 + HO$$

$$= \left.\begin{matrix} C_{40}H_{24}N_2O_4H \\ SbO_2 \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{12} + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{12} + SbO_3.$$

Zur Bestätigung dieser Ansicht über die Zusammensetzung des Doppelsalzes wurde saures weinsaures Chinidin dargestellt durch Theilen einer gewissen Menge Weinsäurelösung in zwei Hälften, Neutralisiren der einen Hälfte mit Chinidin und Mischen mit der anderen. Diese Lösung von saurem weinsaurem Chinidin liefs ich einige Stunden lang mit überschüssigem frisch gefälltem Antimonoxyd kochen ;

die filtrirte Flüssigkeit gab bei dem Erkalten dasselbe schöne Doppelsalz mit allen den Eigenschaften des durch Kochen von Brechweinsteinlösung mit Chinidin dargestellten.

Es ist hiernach klar, dafs der Brechweinstein bei dem Kochen mit Chinidin eine ziemlich sonderbare und unerwartete Zersetzung erleidet, bei welcher sich neutrales weinsaures Kali und das Doppelsalz von Chinidin und Antimon bilden, während die Hälfte des Antimongehaltes als Oxyd ausgeschieden wird. — Aus diesem und den im Folgenden beschriebenen Weinsäure-Doppelsalzen wird Dreifach-Schwefelantimon mit blafsgelber oder blafsorangener Farbe ausgefällt, welches selbst nach langem Auswaschen mit siedendem Wasser noch etwas von der Base, wahrscheinlich in Form eines Salzes, enthält; diese Portion Base läfst sich jedoch dem Dreifach-Schwefelantimon durch Digeriren desselben mit heifsem Alkohol entziehen.

Um festzustellen, dafs diese Verbindung noch Chinidin und nicht eine durch Zersetzung desselben entstehende Base enthält — da man Gewicht darauf legen könnte, dafs die oben angeführten Analysen den Kohlenstoffgehalt in dem Doppelsalz etwas zu hoch ergaben —, wurde aus einer gewissen Menge des Doppelsalzes das Antimon mittelst Schwefelwasserstoff ausgeschieden, und dann die Base mittelst Ammoniak gefällt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt; sie wurde auf diese Art in der gewöhnlichen Krystallform des Chinidins erhalten, nämlich in vierseitigen Prismen, und gab mit Chlorwasser und Ammoniak die characteristische Reaction. Es wurde auch in gewöhnlicher Weise aus ihr das Platindoppelsalz dargestellt, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure einen der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HCl + 2 $PtCl_2$ entsprechenden Platingehalt ergab :

0,411 Grm. gaben 0,1075 Grm. = 26,16 pC. Pt. Nach der eben erwähnten Formel berechnen sich 26,81 pC. Pt.

Das *Weinsäure-Doppelsalz von Strychnin und Antimon* wurde in entsprechender Weise dargestellt, durch Zusatz von Strychnin zu einer siedenden Lösung von Brechweinstein. Ebenso wie bei der Anwendung von Chinidin wurde beobachtet, dafs die Base sich löst und Antimonoxyd sich ausscheidet. Bei dem Erkalten der Lösung schied sich das Weinsäure-Doppelsalz in sehr zerbrechlichen Nadeln aus; es ist weit weniger löslich in Wasser als die entsprechende Chinidin-Verbindung. Manchmal krystallisirt es in blätterigen Tafeln. Das bei 100° getrocknete Doppelsalz ergab eine der Formel $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{22}N_2O_4H\\SbO_2\end{matrix}\right\}C_8H_4O_{12}$ entsprechende Zusammensetzung.

I. 0,3365 Grm. gaben 0,6005 Grm. CO_2 und 0,133 Grm. HO.

II. 0,6000 Grm gaben 0,148 Grm. SbO_4.

III. 0,5495 Grm. gaben 0,1375 Grm. SbO_4.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{50}	300	48,44	48,70	—	—
H_{27}	27	4,36	4,39	—	—
N_2	28	4,52	—	—	—
O_{18}	144	23,26	—	—	—
Sb	120,3	19,42	—	19,47	19,76
	619,3	100,00.			

Eine gewisse Menge dieser Verbindung wurde mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt und in der für das Chinidin-Doppelsalz angegebenen Menge behandelt. Es gab dann vierseitige Prismen mit pyramidaler Begrenzung an den Enden, welche die gewöhnlichen Reactionen mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali ergaben. Auch ein Platindoppelsalz wurde mit der wieder abgeschiedenen Base dargestellt, welches bei 100° getrocknet einen der Formel $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, $PtCl_2$ entsprechenden Platingehalt ergab.

0,630 Grm. gaben 0,1150 Grm. = 18,26 pC. Pt; nach der eben angegebenen Formel berechnen sich 18,27 pC. Pt.

Das *Weinsäure-Doppelsalz von Brucin und Antimon* wurde in ganz ähnlicher Weise dargestellt. Es bildete kurze, äufserst zerbrechliche Krystalle. Nach der Analyse scheint diesem Doppelsalz eine analoge Constitution wie der Chinidin- und der Strychnin-Verbindung zuzukommen, nämlich die Formel $\left.\begin{matrix}C_{46}H_{26}N_2O_8H\\SbO_2\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{12}$.

I. 0,284 Grm. gaben 0,5000 Grm. CO_2 und 0,1185 Grm. HO.

II. 0,4845 Grm. gaben 0,1102 Grm. SbO_4.

III. 0,4800 Grm. gaben 0,1078 Grm. SbO_4.

IV. 0,3120 Grm. gaben 0,07074 Grm. SbO_4.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{54}	324	47,68	48,03	—	—	—
H_{31}	31	4,56	4,64	—	—	—
N_2	28	4,12	—	—	—	—
O_{22}	176	25,90	—	—	—	—
Sb	120,3	17,74	—	17,97	17,75	17,91
	679,3	100,00.				

Weinsäure-Doppelsalz von Berberin und Antimon. — Diese Verbindung wurde in ganz ähnlicher Weise wie die bereits beschriebenen Doppelsalze dargestellt. Sie bildet faserige, dem Wawellit ähnlich aussehende Aggregate. Sie kann aus Weingeist und, doch mit weniger Sicherheit dafs keine Zersetzung eintrete, aus Wasser umkrystallisirt werden. Indessen läfst sie sich schon, wie sie die Darstellung zuerst ergiebt, durch längeres Waschen mit kaltem destillirtem Wasser, in welchem sie nur sehr wenig löslich ist, rein erhalten. Im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet ergab sie eine der Formel $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{17}NO_8H\\SbO_2\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{12}$ entsprechende Zusammensetzung :

I. 0,7200 Grm. gaben 1,2265 Grm. CO_2 und 0,2420 Grm. HO.

II. 0,3480 Grm. gaben 0,0873 Grm. SbO_4.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{48}	288	46,43	46,46	—
H_{22}	22	3,54	3,76	—
N	14	2,25	—	—
Sb	120,3	19,39	—	19,85
O_{22}	176	28,37	—	—
	620,3	99,98.		

Es ist sehr beachtenswerth, dafs ähnliche Weinsäure-Doppelsalze durch Kochen von Brechweinsteinlösung mit vielen anderen organischen Basen nicht erhalten werden. Ohne Erfolg wurden namentlich versucht: Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Furfurin, Anilin, Theïn und Piperin.

Drei neue absolut isomere Körper, das Aethylglycolamid, Aethylglycocoll und Aethoxacetamid;

von *W. Heintz.*

Das Interesse, welches die Lehre von der absoluten Isomerie namentlich in ihrem Zusammenhange mit der von der chemischen Structur in neuester Zeit erlangt hat, gab mir Veranlassung, zu versuchen, neben die schon früher gegebenen Beispiele von zweifacher absoluter Isomerie, wie Glycocoll und Glycolamid, Diglycolamidsäure und Diglycolaminsäure, Aethoxacetsäureamyläther und Amoxacetsäureäthyläther u. s. w. ein neues dreifacher absoluter Isomerie zu stellen. Diefs ist mir in der That geglückt.

Der mich leitende Gedankengang war der, dafs, wie aus Glycolsäureäther durch Ammoniak Glycolamid, so durch

Aethylamin Aethylglycolamid entstehen müsse, dafs ferner wie aus Ammoniak und Monochloressigsäure Glycocoll, so durch Einwirkung von Aethylamin auf dieselbe Säure Aethylglycocoll müsse erzeugt werden können, und dafs endlich der Aether der Aethoxacetsäure durch Ammoniak in Aethoxacetamid übergehen müsse, drei Körper, welche sämmtlich bis dahin noch nicht bekannt waren, und welche nach meiner sich auf die Lehre von der chemischen Structur stützenden Meinung verschiedene Eigenschaften haben müssen, obgleich sie gleich zusammengesetzt sind und zwar nicht nur dieselbe Atomanzahl der Elemente, sondern auch dieselben Radicale in derselben Anzahl enthalten.

Die Gleichungen, welche die Bildung dieser drei Körper ausdrücken, sind nämlich folgende:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\ CH^2\\ H\end{matrix}\right\}O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O, \quad N\begin{cases}C^2H^5\\ H\\ H\end{cases} = N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\ CH^2\\ H\end{matrix}\right\}O\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right., \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Glycolsäureäther. Aethylamin. Aethylglycolamid. Alkohol.

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\ CH^2\\ Cl\end{matrix}\right\}O\\ H\end{matrix}\right\}, \quad 2\,N\begin{cases}C^2H^5\\ H\\ H\end{cases} = N\left\{\begin{matrix}CH^2\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right., \quad N(C^2H^5, \left.\begin{matrix}H^3\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Monochloressigsäure. Aethylamin. Aethylglycocoll. Chloräthylammonium.

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\ CH^2\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O, \quad N\begin{cases}H\\ H\\ H\end{cases} = N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\ CH^2\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O\\ H\\ H\end{matrix}\right., \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Aethoxacets. Aether. Ammoniak. Aethoxacetamid. Alkohol.

Aus den Formeln wird ersichtlich, dafs die drei neuen Körper wirklich eine gleiche Anzahl derselben Radicale enthalten, nämlich diese drei CO, CH^2, C^2H^5 und zwar von jedem nur ein Atom.

Aufser der erwähnten ersten Veranlassung zu dieser Untersuchung führten mich dazu noch andere untergeordnete Gründe :

Das Aethylglycocoll hat das Interesse, dafs es mit dem Sarkosin homolog ist, welches vor Kurzem von Volhard *) aus Monochloressigsäure und Methylamin künstlich dargestellt worden ist und das daher eigentlich Methylglycocoll heifsen mufs. Es schien mir nicht unwichtig, die Eigenschaften dieses Körpers mit denen des Sarkosins einerseits und des Glycocolls andererseits zu vergleichen, welche drei Körper homolog sind.

Ich hoffte ferner neben dem Aethylglycocoll eine Aethyldiglycolamidsäure bei dieser Umsetzung als Nebenproduct zu erhalten.

Aufserdem glaubte ich, falls sich die Vermuthung der Existenz eines Aethoxacetamids bestätigte, eben darin einen weiteren Grund für die Richtigkeit meiner schon früher geäufserten Ansicht zu finden, dafs die Oxacetsäuren mit den Aethersäuren nicht in eine Gruppe gebracht werden dürfen.

1. *Aethylglycolamid.*

Von den drei hier in Frage kommenden Körpern ist das Aethylglycolamid am schwersten rein darzustellen, es sei denn, dafs man chemisch reinen Glycolsäureäther und chemisch reines Aethylamin zu dem Versuch verwendet.

Letzteres erhielt ich aus Diäthyloxamid, das bei der Trennung der aus Salpetersäureäther erzeugten drei Aethylamine mittelst Oxalsäureäther gewonnen worden war (siehe diese Annalen CXXVII, 43). Ersteren stellte ich nach der früher von mir beschriebenen Methode **) aus Monochloressigsäureäther und glycolsaurem Natron dar.

) Diese Annalen CXXIII, 261.

**) Pogg. Ann. CXIV, 447*.

Läfst man eine alkoholische Lösung von Aethylamin auf Glycolsäureäther einwirken, so zersetzt sich ersterer schon in der Kälte leicht und die Lösung enthält dann das Aethylglycolamid. Läfst man dieselbe über Schwefelsäure verdunsten, so bleibt eine syrupartige Substanz zurück, welche ich auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen vermochte. In Wasser und Alkohol löst sich nämlich das Aethylglycolamid in jedem Verhältnifs auf und bei Verdunstung des Lösungsmittels bleibt es stets als Syrup zurück. Schüttelt man aber das möglichst wasserfreie Aethylglycolamid mit Aether, so vermehrt sich das Volum des ersteren etwa auf das Doppelte, während auch ein Theil desselben in die Aetherlösung übergeht.

Die nicht vollständige Löslichkeit dieses Körpers in Aether wollte ich zu seiner Reinigung von etwa noch vorhandenem Glycolsäureäther benutzen. Allein seine Lösung in dem gleichen Volum absoluten Alkohols trübte sich erst nach Zusatz von aufserordentlich viel Aether, und der dabei entstehende syrupartige Niederschlag war doch nur sehr gering.

Da nun ein Versuch gelehrt hatte, dafs schon bei 160° C. das Aethylglycolamid ziemlich lebhaft, wenn auch ohne Kochen verdunstet, so unterwarf ich es der Destillation. Es kochte bei 245° C., zuletzt stieg jedoch der Kochpunkt bis 275° C. — Auch färbte sich die Flüssigkeit dabei roth. Dennoch bestand sie aus fast ganz reinem Aethylglycolamid, denn beim Kochen derselben mit Barythydrat entwickelte sich reichlich Aethylamin und im Rückstand blieb glycolsaurer Baryt, der leicht durch schwefelsaures Kupferoxyd in das schwerlösliche, in kleinen blauen Krystallen krystallisirende glycolsaure Kupferoxyd umgewandelt werden konnte.

Die mit jenem Destillat ausgeführte Elementaranalyse

lieferte freilich Zahlen, welche nicht mit den nach der empirischen Formel $C^4H^9NO^2$ berechneten übereinstimmen.

Es wurden nämlich erhalten :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	43,61	46,60	4 C
Wasserstoff	8,95	8,74	9 H
Stickstoff	—	13,59	1 N
Sauerstoff	—	31,07	2 O
		100,00.	

Diefs Resultat liefs vermuthen, das Aethylglycolamid habe bei der Destillation und während des Aufbewahrens bis zur Analyse Gelegenheit gefunden, Wasser anzuziehen. Denn die Annahme, es sei glycolsaures Aethylamin, ist nicht haltbar, weil dieses nur 39,67 pC. Kohle und dagegen 9,1 pC. Wasserstoff enthält.

Defshalb ward bei einem folgenden Versuch die Substanz anhaltend bei 120° C. im Luftstrom erhitzt. Das Resultat der Analyse war nun ein günstiges. Zur Stickstoffbestimmung mufste aber wegen der leichten Zersetzbarkeit der Substanz durch Basen die Methode benutzt werden, welche ich *) schon früher zur Analyse der Diglycolaminsäure und ihres Barytsalzes angewendet habe. In diesem Falle aber konnte der Stickstoff nicht durch die Wägung des aus dem Ammoniumplatinchlorid abgeschiedenen Platins bestimmt werden, weil sich beim Eindampfen des Aethylglycolamids mit Barythydratlösung nicht Ammoniak, sondern Aethylamin bildet. Ich mufste zur Titrirmethode meine Zuflucht nehmen. Aber auch bei Anwendung dieser Methode erhielt ich nicht die der Formel entsprechenden Zahlen. Da jedoch bei zwei Versuchen sehr merklich verschiedene Resultate gefunden wurden, so folgt daraus, dafs der Grund dafür in der Methode

) Diese Annalen CXXVIII, 143.

selbst gesucht werden mufs. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die Fehlerquelle bei derselben aufzufinden. Eine Bestätigung aber der für das Aethylglycolamid aufgestellten Formel ist in einer Bestimmung des aus demselben erzeugten glycolsauren Baryts zu finden.

0,2120 Grm. der getrockneten Substanz lieferten 0,3597 Grm. Kohlensäure und 0,1677 Grm. Wasser.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	46,27	46,60	4 Ɵ
Wasserstoff	8,79	8,74	9 H
Stickstoff	—	13,59	1 N
Sauerstoff	—	31,07	2 Ɵ.

0,7724 Grm. derselben gaben mit überschüssigem Aetzbaryt zur Trockne gebracht, nach Entfernung dieses Ueberschusses durch Kohlensäure 1,0700 Grm. wasserfreien glycolsauren Baryts. Der Rechnung nach müfsten 1,0761 Grm. erhalten worden sein.

Das Aethylglycolamid ist eine syrupartige, um 250° C. kochende Substanz, welche durch Basen in Aethylamin und glycolsaures Salz übergeht. Diefs geschieht schon in der Kälte beim Zusatz selbst verdünnter Kalihydratlösung. Durch Kochen mit Wasser wird es jedoch nicht zersetzt, denn versetzt man eine gekochte wässerige Lösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd und läfst sie verdunsten, so bilden sich keine Kryställchen von glycolsaurem Kupferoxyd. Hat man dagegen das Aethylglycolamid mit Barythydrat gekocht und die neutrale Lösung durch schwefelsaures Kupferoxyd zerlegt, so setzt die filtrirte Lösung glycolsaures Kupferoxyd ab.

Durch Säuren wird es viel weniger leicht zersetzt, als durch Basen, vielmehr geht es damit Verbindungen ein. Bis jetzt habe ich nur sein Verhalten zur Salzsäure etwas näher untersucht.

Wird Aethylglycolamid mit Salzsäure im Wasserbade abgedampft, so bleibt eine Chlor enthaltende syrupartige Masse, die mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit schwefelsaurem

Kupferoxyd versetzt selbst bei der langsamsten Verdunstung bis zur Trockne kein glycolsaures Kupferoxyd absetzt. Die Salzsäure ist also ohne zersetzende Wirkung auf diesen Körper, vielmehr verbindet sie sich mit demselben zu einer freilich nur syrupartigen Masse. Ich *) habe früher nachgewiesen, dafs auch schon das Glycolamid mit Salzsäure eine Verbindung eingeht, die aber durch Wasser zersetzt wird. Das Eintreten von Aethyl an Stelle des einen Wasserstoffatoms des Glycolamids bewirkt also die Bildung eines basischeren, in seinen Verbindungen mit Säuren etwas beständigeren Körpers, des Aethylglycolamids.

Kocht man Aethylglycolamid einige Zeit mit Wasser und Kupferoxydhydrat, so löst sich zwar eine kleine Menge des letzteren auf, indem sich die Lösung blafsblau färbt, aber gleichzeitig entwickeln sich ammoniakalische Dämpfe, welche noch nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch einen mit Salzsäure benetzten Glasstab leicht nachgewiesen werden können. Die Blaufärbung der Flüssigkeit erklärt sich also durch die Bildung von glycolsaurem Kupferoxyd. Das Aethylglycolamid bildet keine Verbindung mit dem Kupferoxyd, gleicht daher hierin vollkommen dem Glycolamid.

Aethylglycocoll (Aethylglycolamidsäure).

Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Aethylamin auf Monochloressigsäure. Zur Darstellung des ersteren in reinem Zustande bediente ich mich diefsmal der von Wurtz angegebenen Methode. Zu dem Ende unterwarf ich das durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige erhaltene rohe cyansaure Kali in inniger Mischung mit äthylschwefelsaurem Kali der Destillation. Das Destillat ward mit Wasser geschüttelt und der Destillation unterworfen, wobei eine nicht

) Diese Annalen CXXIII, 320.

unbedeutende Menge Cyanäthyl gewonnen wurde. Im Rückstande blieb etwas Cyanursäureäther, der von der Flüssigkeit geschieden wurde. Letztere ward dann mit Natronhydrat gekocht und die entweichenden Dämpfe in verdünnte Salzsäure geleitet. Hierbei sammelte sich auf der Oberfläche der Natronlauge ein öliger Körper an, der beim Erkalten erstarrte und aus Diäthylcyanursäure bestand, welche in reichlicher Menge erhalten wurde.

Die Salzsäurelösung enthielt aufser Aethylammoniumchlorid auch reichliche Mengen Ammoniumchlorid, welches durch absoluten Alkohol von jenem geschieden wurde. Das so gewonnene Aethylammoniumchlorid glaubte ich zunächst nach der von Hofmann *) angegebenen und von mir **) verbesserten Methode auf eine Beimengung von Di- und Triäthylamin untersuchen zu müssen. Dämpfe der vollkommen wasserfreien Basis wurden in einen Ueberschufs von Oxalsäureäther geleitet, wobei sich nur eine kleine Menge Diäthyloxamid bildete. Nach anhaltendem Erhitzen der Mischung im Wasserbade ward dieselbe ebenfalls im Wasserbade der Destillation unterworfen. Es bildete sich allerdings ein alkalisch reagirendes Destillat. Dieses ward mit Natronlauge von Neuem destillirt und die Dämpfe in Salzsäure geleitet. Die salzsaure Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten nur 0,0713 Grm. eines Salzes, welches 27,88 pC. Chlor enthielt. Aethylammoniumchlorid kann dasselbe nicht gewesen sein, denn dieses enthält 43,56 pC. Chlor. Da der Gehalt des Triäthylammoniumchlorids an Chlor 25,82 pC. beträgt, so mufs jenes Salz ein Gemisch von viel dieses Körpers mit wenig Aethylammoniumchlorid gewesen sein. Es bildet sich also, auch

) Philos. Magazine [4] XXII, 477.

**) Diese Annalen CXXVII, 43.*

wenn nach der Wurtz'schen Methode Aethylamin dargestellt wird, eine freilich nur sehr kleine Menge Triäthylamin.

Dagegen habe ich die Gegenwart des Diäthylamins nicht darthun können. Zunächst blieb, als die im Wasserbade destillirte Masse mit Wasser erhitzt wurde, nichts ungelöst, und als die von dem in der Kälte ausgeschiedenen Diäthyloxamid getrennte Flüssigkeit mit Kalk neutralisirt wurde, entstand nur äthyloxaminsaure Kalkerde. In dem Alkohol, womit das getrocknete Salz gekocht wurde, war nur eine Spur Kalk enthalten, offenbar herrührend von dem äthyloxaminsauren Kalk, der in Alkohol zwar fast ganz, aber nicht absolut unlöslich ist, während der diäthyloxaminsaure Kalk sich darin leicht löst.

Bei der nur äufserst geringen Verunreinigung des gewonnenen Aethylammoniumchlorids durch Triäthylammoniumchlorid hielt ich eine Scheidung des daraus gebildeten Aethylamins von dem Triäthylamin nicht für erforderlich. Die unmittelbar durch Destillation desselben mit Natronhydrat und Auffangen der Dämpfe in Wasser gewonnene wässerige Aethylaminlösung wurde zu dem Versuch verwendet.

Der dritte Theil derselben wurde mit Monochloressigsäure gesättigt und nun die übrigen zwei Drittel hinzugethan. Diese Mischung ward in einen Kolben gebracht und dieser mit einem Liebig'schen Kühler so verbunden, dafs die darin sich verdichtenden Dämpfe in den Kolben zurückfliefsen mufsten, die aber etwa entweichenden Aethylamindämpfe in Wasser aufgefangen wurden. Nach vierstündigem Kochen war die Flüssigkeit im Kolben noch stark alkalisch. Jetzt ward das übergegangene Aethylamin durch Hitze zum gröfsten Theil wieder in die im Kolben befindliche erkaltete Flüssigkeit zurückgetrieben und von Neuem vier Stunden gekocht, welche Operation noch einmal wiederholt ward.

Die so im Ganzen 12 Stunden gekochte Flüssigkeit wurde nun mit überschüssigem Bleioxydhydrat der Destillation unterworfen, um das darin enthaltene Aethylamin wieder zu gewinnen. Endlich ward die Masse im Wasserbade bis zur Trockne gebracht. Als dieser Rückstand nun mit Wasser gekocht wurde, resultirte eine braun gefärbte Lösung, aus der Kohlensäure eine nur kleine Menge Bleioxyd präcipitirte. Dieses ward getrennt und die Lösung im Wasserbade eingedampft. Es blieb eine braune syrupartige Flüssigkeit zurück, aus der sich nur beim anhaltenden Abdampfen eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz ausschied. Absoluter Alkohol löste die sämmtliche Substanz auf und beim Erkalten der Lösung schieden sich kleine Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol leicht vollkommen farblos erhalten werden konnten. Diese Substanz ist das Aethylglycocoll.

In dem wässerigen Auszuge der unlöslichen Bleiverbindung war aber noch ein anderer, nicht aus Alkohol krystallisirbarer Körper enthalten, der auch dann nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, als seine Lösung durch Schwefelwasserstoff von dem darin noch enthaltenen Blei befreit worden war. Die Flüssigkeit war nun sauer geworden und lieferte auch nach Sättigung mit Kalk keinen aus Wasser oder Alkohol krystallisirbaren Körper. Augenblicklich durch den Umzug des chemischen Instituts in das neu für dasselbe hergerichtete Gebäude auf Monate an jeder experimentellen Untersuchung gehindert, behalte ich mir weitere Mittheilungen über den darin enthaltenen Körper vor.

Dasselbe gilt von der organischen Substanz, welche in dem im Wasser unlöslichen Bleisalz enthalten ist, und die daraus durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure, Neutralisiren mit Kalk, Eindunsten und Extrahiren mit absolutem Alkohol, in Form eines im letzteren un-

löslichen Kalksalzes gewonnen wird. Ich zweifele aber schon jetzt keinen Augenblick, dafs die Säure in demselben nichts anderes als Aethyldiglycolamidsäure ist.

Das Aethylglycocoll bildet aus Alkohol krystallisirt kleine farb- und geruchlose, süfslich und etwas scharf und beinahe metallisch schmeckende, blätterige Krystalle, deren Form unter dem Mikroscop nicht deutlich erkannt werden kann, weil stets die Ecken derselben abgerundet erscheinen. Diefs rührt offenbar davon her, dafs während des Uebertragens der in der Mutterlauge vertheilten Kryställchen auf das Objectgläschen der Alkohol derselben Wasser anzieht, welches das Aethylglycocoll aufserordentlich leicht löst.

Läfst man dagegen eine wässerige syrupdicke Lösung desselben über Schwefelsäure längere Zeit stehen, so bilden sich darin ebenfalls und zwar zuerst auf der Oberfläche sehr kleine Krystallblättchen, die unter dem Mikroscop als rechtwinkelige Täfelchen mit abgestumpften Ecken erscheinen. Von den acht Winkeln dieser Täfelchen betragen vier 128° bis 129°, die vier anderen 141° bis 142°.

Das Aethylglycocoll erhält man in etwas gröfseren Krystallen, wenn man es in wenig absoluten Alkohols kochend löst und die beim Erkalten ganz erstarrende Lösung einige Zeit der Luft aussetzt.

Wird das Aethylglycocoll erhitzt, so schmilzt es bei 130° C. nicht und verändert sich auch nicht. Zwischen 150 und 160° bräunt es sich, aber ohne zu schmelzen und erst bei noch höherer Temperatur schmilzt es zu einer braunen, weifse Dämpfe ausstofsenden Flüssigkeit. Geschieht die Erhitzung bis 160° in einem Glasrohr, so zeigt sich eine freilich nur äufserst geringe Menge eines nadelförmigen Sublimats.

Läfst man es an der Luft liegen, so zieht es Feuchtigkeit an und zerfliefst schnell zu einem farblosen Syrup.

Diese Flüssigkeit reagirt eigentlich nicht deutlich alkalisch, doch scheint das rothe Lackmuspapier einen ganz schwach bläulichen Schein anzunehmen.

Löst man das Aethylglycocoll in Salzsäure und dampft die Lösung zur Trockne ein, so bleibt ein farbloser Rückstand, der in Wasser leicht löslich ist, aber aus concentrirter Lösung in grofsen, farblosen, nicht zerfliefslichen, Chlor enthaltenden Krystallen anschiefst. Diese Krystalle sind offenbar das salzsaure Aethylglycocoll. In heifsem absolutem Alkohol lösen sich dieselben. Eine derartige heifse concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten vollkommen. Aus verdünnten Lösungen schiefst es in kleinen Kryställchen an.

Vermischt man die Lösung dieser Krystalle mit Platinchlorid, dampft die Mischung zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit Aether enthaltendem Alkohol aus, so bleibt ein orange gefärbtes krystallinisches Pulver ungelöst, das mit jenem Lösungsmittel gewaschen das reine Aethylglycocollplatinchlorid darstellt. Dieses löst sich leicht in Wasser und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in sehr schönen, grofsen, orangerothen, prismatischen Krystallen.

Werden äquivalente Mengen von Aethylglycocoll und Schwefelsäure in Wasser gelöst und die Lösung verdunstet, so resultirt eine syrupartige Flüssigkeit, die durch absoluten Alkohol nicht wie das schwefelsaure Sarkosin in fester Gestallt gefällt wird. Selbst durch Aether wird aus dieser Lösung nur eine syrupartige Flüssigkeit präcipitirt.

Bringt man in eine concentrirte kalte Lösung von Quecksilberchlorid etwas festes Aethylglycocoll, so löst es sich schnell auf, sofort aber scheiden sich farblose nadelförmige Krystalle der Quecksilberchloridverbindung aus.

Kocht man eine Lösung von Aethylglycocoll mit Kupferoxydhydrat, so löst sich letzteres auf, und die Flüssigkeit nimmt eine schöne, tiefblaue Farbe an. Ueberläfst man die

concentrirte Lösung der Kupferverbindung der freiwilligen Verdunstung, so schiefst dieselbe in sehr grofsen, aufs Tiefste blau gefärbten Krystallen an.

Alle diese Verbindungen näher zu untersuchen mufs ich mir für später vorbehalten. Die Bildung derselben giebt aber schon den Beweis der Aehnlichkeit dieser Substanz in ihren Eigenschaften sowohl mit dem Glycocoll, als mit dem Sarkosin. Auch dieses letztere giebt ohne Zweifel eine schön blaue, krystallisirbare Verbindung mit Kupferoxyd.

Den schliefslichen Beweis aber, dafs die untersuchte Substanz Aethylglycocoll ist, liefert die Elementaranalyse, welche zu folgenden Zahlen geführt hat :

0,2201 Grm. der bei 110 bis 120° getrockneten Substanz (bei welcher Temperatur die über Schwefelsäure aufbewahrte Substanz fast gar nicht an Gewicht verlor) lieferten 0,2063 Grm. Platin.

0,2397 Grm. derselben gaben 0,4075 Grm. Kohlensäure und 0,1929 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	46,36	46,60	4 G
Wasserstoff	8,94	8,74	9 H
Stickstoff	13,32	13,59	1 N
Sauerstoff	31,38	31,07	2 O
	100,00	100,00.	

Aethoxacetamid.

Zur Gewinnung dieses Körpers war zunächst die Darstellung des Aethers der Aethoxacetsäure erforderlich. Diesen hatte ich *) bis jetzt nur in kleiner Menge bei Destillation des Hydrats der Aethoxacetsäure als Zersetzungsproduct erhalten.

*) Poggend. Ann. CXIV, 473 *.

Jetzt habe ich ihn durch Einwirkung von äthoxacetsaurem Natron auf Jodäthyl in etwas gröfserer Menge dargestellt. Ersteres gewann ich aus der reinen Säure, welche aus dem Kupfersalz derselben durch Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung gewonnen war, durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron. Durch Abdampfen erhält man das Salz in fester Form.

Schon die Wärme des Wasserbades genügt, um es vom Wasser ganz zu befreien, denn es verliert dann bei 120° C. nicht mehr an Gewicht und hinterläfst geglüht die Menge kohlensauren Natrons, welche der Theorie nach das wasserfreie äthoxacetsaure Natron hinterlassen mufs *).

Eine Mischung von äquivalenten Mengen von Jodäthyl und von diesem Salz ward mit etwas Alkohol in ein starkes Glasrohr eingeschmolzen und vierzehn Tage in einem Wasserbade liegen gelassen. Das Gemisch ward darauf vom Alkohol durch Erhitzen im Wasserbade befreit und dem Rückstande wasserfreier Aether beigemischt. Der dadurch entstehende flockige voluminöse Niederschlag ward abgeprefst und nun versucht, die Lösung durch Destillation vom Aether zu befreien. Dabei schied sich jedoch ein weifses Salz (Jodnatrium) aus und bewirkte so heftiges Stofsen, dafs ich die Operation unterbrechen mufste.

Deshalb schüttelte ich diese Lösung oft mit wenig Wasser, wobei das Jodnatrium in das Wasser überging. Jetzt ward die Aetherlösung durch Chlorcalcium entwässert, dann der Aether abdestillirt und der Rückstand endlich bei höherer Temperatur destillirt. Durch mehrfache fractionirte Destillation ward eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich

---

*) 0,3960 Grm. hinterliefsen 0,1673 Grm. kohlensauren Natrons, entsprechend 42,25 pC. Die Rechnung verlangt 42,06 pC.

süfslich schmeckende, nicht gerade angenehm, aber auch nicht auffallend unangenehm ätherisch riechende, bei 155° C., also bei derselben Temperatur wie der Glycolsäureäther, kochende Flüssigkeit gewonnen, die sich in vielem Wasser löst, in einer kleinen Menge aber theilweise ungelöst bleibt, dagegen im Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löslich ist. Sie ist leichter als Wasser, schwimmt also auf demselben.

Wird dieser Aether mit überschüssigem Kalkhydrat in der Wärme zersetzt und die Flüssigkeit durch Kohlensäure neutral gemacht, so enthält sie äthoxacetsauren Kalk, der sich im Wasser sehr leicht löst, auch in absolutem Alkohol namentlich in der Kochhitze löslich ist, aber aus letzterer Lösung krystallisirt erhalten werden kann, namentlich wenn derselben etwas Aether hinzugesetzt wird. Die äthoxacetsaure Kalkerde krystallisirt in äufserst feinen, oft concentrisch gruppirten mikroscopischen Nadeln, die zwischen 110 und 120° C. schmelzen, aber bei dieser Temperatur vollkommen vom Krystallwasser befreit werden können, wovon sie ein Mol. enthält. Denn das lufttrockene Kalksalz verlor bei dieser Temperatur 13,71 pC. Wasser, während die Rechnung 12,77 pC. verlangt. Dafs das Salz wirklich äthoxacetsaurer Kalk war, ergiebt sich aus einer Kalkbestimmung des wasserfreien Salzes, wonach darin 22,60 pC. Kalk enthalten sind, während der berechnete Gehalt davon 22,76 pC. beträgt.

Diese Versuche geben schon die Gewifsheit, dafs der untersuchte Körper der reine Aethoxacetsäureäther war. Ich habe ihn aber auch noch der Elementaranalyse unterworfen, die folgende Zahlen ergab :

I. 0,2255 Grm. lieferten 0,4479 Grm. Kohlensäure und 0,1843 Grm. Wasser.

II. 0,2226 Grm. lieferten 0,4408 Grm. Kohlensäure und 0,1822 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	54,17	54,01	54,55	6 Ꞓ
Wasserstoff	9,08	9,09	9,09	12 H
Sauerstoff	36,75	36,90	36,36	3 Θ
	100,00	100,00	100,00.	

Endlich habe ich das specifische Gewicht des Dampfes dieses Körpers bestimmt, welches nach folgenden Daten :

Mehrgewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	= 0,8979
Temperatur des Paraffinbades	= 206°,5
Temperatur der Luft bei den Wägungen	= 20° C.
Barometerstand	= 0,7618 M,
Capacität des Ballons	= 422 CC.
Zurückgebliebene Luft	= 5,5 CC.

sich = 4,560 ergiebt, während die für eine Condensation zu zwei Volumen (aus dem Verhältnifs der Atomgewichte und dem specifischen Gewicht des Sauerstoffs = 1,1056) berechnete Zahl 4,559 ist.

Mischt man den Aethoxacetsäureäther mit überschüssiger wässeriger Ammoniakflüssigkeit, der etwas Alkohol beigegeben ist, und läfst die klare Lösung freiwillig oder über Schwefelsäure verdunsten, so trocknet sie vollständig zu grofsen prismatischen Krystallen ein, welche das Amid der Aethoxacetsäure sind, wie sich, abgesehen von den weiter unten zu erwähnenden Eigenschaften, aus den hier folgenden Resultaten der Elementaranalyse derselben ergiebt.

0,2139 Grm. der geschmolzenen Substanz gaben 0,3638 Grm. Kohlensäure und 0,1688 Grm. Wasser.

0,208 Grm. lieferten 0,195 Grm. Platin.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	46,39	46,60	4 Ꞓ
Wasserstoff	8,77	8,74	9 H
Stickstoff	13,32	13,59	1 N
Sauerstoff	31,52	31,07	2 Θ
	100,00	100,00.	

Das Aethoxacetamid ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfliefst aber an der Luft nicht, wenn es ganz rein ist. Auch in Alkohol löst es sich leicht auf, wird auch aus dieser Lösung durch Aether nicht gefällt, selbst wenn dieselbe so concentrirt ist, dafs ohne Aetherzusatz beim vollständigen Erkalten das Aethoxacetamid krystallisiren würde. In reinem Aether löst es sich daher auch namentlich beim Kochen ziemlich leicht auf. Es ist fast geruchlos und von schwachem, etwas kühlendem, durchaus nicht süfsem Geschmack. Schon unter 100° C. schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten sehr schön krystallinisch erstarrt. Erhitzt man es längere Zeit bei dieser Temperatur, so verflüchtigt es sich langsam. Geschieht diese Erhitzung in einem Glasrohr, so sublimirt es in nadelförmigen Krystallen.

Obgleich das Aethoxacetamid leicht in grofsen prismatischen Krystallen anschiefst, so ist es mir doch nicht gelungen, die Form derselben zu ermitteln. Sie sind nämlich an den Enden fast nie auch nur einigermafsen deutlich ausgebildet und selbst die Prismenflächen sind meist dermafsen gestreift, dafs nicht einmal der Neigungswinkel der Flächen des Prismas gemessen werden kann. Doch glaube ich als gewifs angeben zu können, dafs derselbe kein rechter Winkel ist, obgleich er demselben ziemlich nahe kommt.

Wird das Aethoxacetamid in Salzsäure gelöst, so wird es zersetzt. Verdunstet man nämlich die Lösung über Schwefelsäure, so bleibt eine dicke syrupartige Flüssigkeit, aus welcher sich Krystalle ausscheiden. Aether löst erstere und läfst letztere ungelöst. Die Krystalle sind nicht zerfliefsliche, an Chlor reiche Würfel, und entwickeln auf Zusatz von Kalihydrat Ammoniak in Menge. Sie bestehen also aus Salmiak. Jene Aetherlösung enthält Aethoxacetsäure; denn wird sie mit Barythydrat gesättigt und die Lösung genau durch schwefelsaures Kupferoxyd zersetzt, so findet sich

in dem Filtrat äthoxacetsaures Kupferoxyd, welches bei freiwilliger Verdunstung in der characteristischen Form desselben anschiefst. Leitet man salzsaures Gas über nicht erwärmtes, trockenes Aethoxacetamid, so wird es nicht absorbirt. Bei dem angestellten Versuch nahm das Gewicht von 0,2422 Grm. Aethoxacetamid allerdings um 0,0033 Grm. zu; allein als das Rohr mit dem so behandelten Amid 72 Stunden über Schwefelsäure gelegen hatte, war bis auf einige Zehntel Milligrm. sein früheres Gewicht wieder hergestellt. Offenbar war etwas Salzsäure durch Feuchtigkeit verdichtet worden und diese mit der Salzsäure über Schwefelsäure wieder verdunstet.

Wird aber das Aethoxacetamid geschmolzen und bei einer Temperatur von circa 60° C. mit trockenem salzsaurem Gas behandelt, so absorbirt es dieses reichlich. In 25 Minuten hatten jene 0,2422 Grm. 0,0660 Grm. Chlorwasserstoff aufgenommen. Hätte sich die ganze Menge des Amids in die salzsaure Verbindung verwandelt, so hätte der Gewichtszuwachs 0,0858 Grm. betragen müssen. Offenbar war die vollkommene Sättigung nicht erreicht worden.

Ich habe nicht versucht, die Sättigung zu vollenden, weil ich voraussetzte, dafs es mir eben so wenig gelingen würde, sie zu erreichen, als bei den ähnlichen Versuchen mit Glycolamid. Die Beschaffenheit des Röhreninhalts war durchaus verschieden von der des geschmolzen gewesenen und wieder erkalteten Aethoxacetamids. Dieses erstarrt aufserordentlich schön krystallinisch, breite glänzende Flächen bildend. Der Röhreninhalt war zwar auch weifs und krystallinisch, aber nur undeutlich nadelig. Im Wasser löste er sich ganz klar auf. Die Lösung war sauer und gab beim Verdunsten Krystalle von Salmiak, die in einer syrupdicken Flüssigkeit vertheilt waren.

Aus diesem Versuch geht mit Bestimmtheit hervor, dafs

das Aethoxacetamid mit Salzsäure sich verbinden kann, dafs aber diese Verbindung durch Wasser zersetzt wird. Es verhält sich also wie das Glycolamid.

Schüttelt man Aethoxacetamid mit Barytwasser, so löst es sich darin auf, die Lösung riecht aber bald deutlich nach Ammoniak, welches sowohl durch über die Mischung gehaltenes feuchtes Lackmuspapier, als durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab bestimmt nachgewiesen werden kann. Dampft man die Lösung mit überschüssigem Barythydrat zur Trockne ein, entfernt durch Kohlensäure den überschüssigen Baryt und fällt endlich durch die äquivalente Menge schwefelsauren Kupferoxyds den Baryt heraus, so erhält man eine blaue Lösung, welche beim Verdunsten Krystalle von äthoxacetsaurem Kupferoxyd absetzt.

Eine kochende Lösung von Aethoxacetamid löst keine Spur Kupferoxydhydrat auf.

Die Existenz eines Aethoxacetamids scheint mir mehr als alles andere dafür zu sprechen, dafs der Atomcomplex $\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta$, das Radical der Aethoxacetsäure, als ein einatomiges Radical angesehen werden mufs, in welchem allerdings aufserdem das Radical Aethyl enthalten ist. Ich glaube also in dieser Verbindung noch eine bedeutende Stütze für die früher von mir *) ausgesprochene Ansicht, dafs die Aethoxacetsäure und die übrigen Oxacetsäuren nicht als den Aethersäuren entsprechend angesehen werden dürfen, gefunden zu haben. Die Aether der wahren zweibasischen Säuren gehen bekanntlich durch die Einwirkung des Ammoniaks nicht in solche Amide über, welche noch ein Atom des Alkoholradicals zurückhalten. Freilich kann man die Formel der Aethersäuren gerade so schreiben, wie die der Oxacet-

) Pogg. Ann. CXIV, 440.

säuren oder umgekehrt. Allein diefs berechtigt nicht, diese beiden Gruppen von Körpern in eine zusammenzuwerfen. Dazu ist man erst befugt, wenn die Zersetzungen und Umsetzungen beider Gruppen von Körpern die gleichen sind. Dafs diefs nicht der Fall ist, dafür giebt die Existenz eines Amids der Aethoxacetsäure einen neuen eclatanten Beweis.

Mir ist es nicht begreiflich, wie man nach Feststellung solcher Unterschiede dieser beiden Säuregruppen, wie ich sie in meinem früheren Aufsatz über die Constitution der Oxacetsäuren und jetzt von Neuem geschildert habe, nun noch dabei beharren kann, sie in eine Gruppe zusammenzufassen. Würde wohl ein Botaniker oder Zoolog, wo er solche Unterschiede bei Pflanzen- oder Thiergruppen fände, je die Meinung aufstellen, diese Gruppen dürften in eine zusammengezogen werden? Wir Chemiker sind freilich leider in der Regel nicht so strenge Systematiker, wie jene!

Das läfst sich andererseits nicht läugnen, dafs die Oxacetsäuren den Aethersäuren in ihrer Constitution näher stehen, als z. B. den Alkoholen oder den Amiden u. s. w. Dafs es anders sei, habe ich aber auch nie behauptet.

Die chemische Structur der Aethersäuren und der Oxacetsäuren ist insofern verschieden, als die zweiatomigen Säuren, aus denen jene entstehen, zwei von dem zweiatomigen Radical gleich stark angezogene Wasserstoffatome enthalten, während die beiden Wasserstoffatome der Glycolsäure, welche zu den Oxacetsäuren in derselben Beziehung steht, wie die Aethersäuren zu jenen zweiatomigen Säuren, nicht gleich stark von dem Atomcomplex C^2H^2O gefesselt werden.

Die vorstehende Untersuchung hat ergeben, dafs die theoretisch vorausgesetzten drei Körper wirklich existiren, und dafs sie, wie die Theorie vorhergesagt hat, von einander durchaus verschieden sind.

Die Theorie aber konnte noch mehr vorhersagen, was sich bei der Untersuchung wirklich bestätigt hat. Aus ihr kann der Schlufs abgeleitet werden, dafs das Aethylglycolamid sich nicht als Säure verhalten, sich also nicht mit Basen verbinden kann. Es enthält eben keinen durch Metall vertretbaren Wasserstoff, wie es schon die Formel ergiebt. Denn das eine Wasserstoffatom, welches im Wassertypus aufserhalb des Radicals steht, ist darin nicht mit einem Säure- sondern mit einem Alkoholradical vereinigt.

Die Formel ist ja eben $N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\ \left.\begin{array}{l}CH^2\\ H\end{array}\right\}O\\ C^2H^5\end{array}\right\}\\ H\end{array}\right.$. Die Entstehungsweise aber dieses Körpers läfst keine andere Formel zu. An die Stelle des Aethyls und des dazu gehörigen Sauerstoffs, des Glycolsäureäthers $\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\ \left.\begin{array}{l}CH^2\\ H\end{array}\right\}O\end{array}\right\}\\ C^2H^5\end{array}\right\}O$ tritt einfach der Rest des Aethylamins, der übrig bleibt, wenn ein Atom Wasserstoff desselben, mit jenem Aethyl und Sauerstoff zu Alkohol zusammentritt.

Dagegen sagt die Theorie vorher, dafs sich das Aethylglycolamid recht wohl und sicherlich leichter und inniger als das Glycolamid mit Säuren mufs verbinden können, weil durch Eintreten von Aethyl an die Stelle eines dem Ammoniaktypus angehörenden Wasserstoffatoms stets die basische Natur eines Ammoniaks erhöht wird. Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Vorhersagung dargethan.

Anders verhält es sich mit dem Aethylglycocoll. Die Bildung desselben lehrt, dafs das einzige darin enthaltene extraradicale und dem Wassertypus angehörige Wasserstoffatom darin mit einem Säureradical, dem Carbonyl, vereinigt ist. Auch diefs geht bei richtiger Betrachtung der Formeln aus der Bildungsgleichung hervor. Zwar mag es willkürlich

scheinen, dafs in der Einleitung dieses Aufsatzes dieselbe wie folgt geschrieben ist :

$$\left.\begin{matrix}\Theta\Theta \\ \left.\begin{matrix}\Theta H^2 \\ Cl\end{matrix}\right\} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,\ 2\,N\left\{\begin{matrix}\Theta^2H^5 \\ H \\ H\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}\Theta H^2 \\ \left.\begin{matrix}\Theta\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \\ \Theta^2H^5 \\ H\end{matrix}\right.,\quad \left.\begin{matrix}N(\Theta^2H^5,\ H^3) \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Während in der Formel der Monochloressigsäure das Carbonyl von dem extraradicalen Wasserstoff am weitesten entfernt ist, findet man es in der Formel des Aethylglycocolls demselben zunächst. Diefs wird aber leicht verständlich, wenn man bedenkt, dafs unsere Art, die Formeln auf der Ebene des Papiers niederzuschreiben, uns eben an die *Ebene* bindet, daher unvollkommen sein mufs, wenn sie ein Bild geben soll von der Stärke, mit der die Elemente oder Radicale eines *körperlichen* Moleculs aneinander gefesselt sind, so zwar, dafs die Entfernung, in welcher in der Formel die Elemente der Radicale bei einanderstehen, im Verhältnifs zu dieser Anziehung stehen soll. Denken wir uns z. B. die Ebene, auf welche die Formel für die Monochloressigsäure geschrieben ist, zu einem Cylinder aufgerollt, so kommt das Carbonyl zu dem extraradicalen Wasserstoff in dieselbe Nähe, in welcher wir es in der Formel des Aethylglycocolls wiederfinden.

Auch hindert die Theorie nicht, die Formel der Monochloressigsäure

$$= \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta H^2 \\ Cl\end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix}\Theta\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\} \text{ oder } \begin{matrix}\Theta H^2 \\ Cl,\ \left.\begin{matrix}\Theta\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \text{ oder } \left.\begin{matrix}\Theta H^2 \\ \left.\begin{matrix}\Theta\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

zu schreiben, wodurch die Zusammengehörigkeit des Carbonyls und des extraradicalen Wasserstoffs, die sich in der Formel des Aethylglycocolls zeigt, schon in der jener Säure ersichtlich wäre.

Ist aber wirklich das einzige extraradicale, im Wassertypus stehende Wasserstoffatom des Aethylglycocolls darin

zunächst mit einem Säureradical verbunden, dann, sagt die Theorie, mufs es durch Metall ersetzbar sein. Der Versuch hat diefs wirklich ergeben.

Wie das Aethylglycolamid mufs aber das Aethylglycocoll, und zwar aus denselben Gründen, als eine Basis auftreten, wie ebenfalls aus den obigen Versuchen folgt.

Ganz anders, so sagt die Theorie voraus, verhält es sich mit dem Aethoxacetamid. Diefs mufs nämlich dem Glycolamid in seinen chemischen Eigenschaften ganz nahe stehen, weil es, wie dieses, noch zwei dem Ammoniaktypus angehörige Wasserstoffatome enthält und sich nur dadurch von ihm unterscheidet, dafs das mit dem Methylenyl ($\text{Ɦ}H^2$) combinirte, im Wassertypus stehende Wasserstoffatom durch Aethyl vertreten ist. Durch dieses Aethyl kann, weil es zunächst nicht im Ammoniaktypus, sondern im Wassertypus steht, die basische Natur der Verbindung nicht wesentlich erhöht werden. Daher bewirken Säuren die Zersetzung desselben, und nur wenn die Säure im wasserfreien Zustande auf das ebenfalls wasserfreie Aethoxacetamid einwirkt, entsteht eine Verbindung, die aber durch Wasser sofort zersetzt wird. Mit Basen kann es sich natürlich noch weniger leicht verbinden, als das Glycolamid, weil es gar kein im Wassertypus stehendes, extraradicales Wasserstoffatom enthält.

Halle, den 25. August 1863.

Ueber die Einwirkung des Broms und des Bromwasserstoffs auf essigsaures Aethyl;

von *J. M. Crafts* *).

Die über die Einwirkung des Chlors auf das essigsaure Aethyl ausgeführten Untersuchungen haben eine gewisse Zahl chlorhaltiger Substitutionsproducte dieses Körpers kennen gelehrt; aber bisher war das erste Glied der Reihe, $C_4H_7ClO_2$, nicht isolirt. Da es wahrscheinlich war, das Brom möge in derselben Weise wie das Chlor, aber weniger energisch auf das essigsaure Aethyl einwirken, so veranlafste mich **Wurtz**, auf 1 Mol. essigsaures Aethyl 2 Aeq. Brom einwirken zu lassen und so die Bromverbindung $C_4H_7BrO_2$ darzustellen, welche dem in der Reihe der chlorhaltigen Derivate fehlenden Glied entspricht, um dann seine Einwirkung auf Aetzkali zu untersuchen. Es war fraglich, ob diese Einwirkung gemäfs der ersten oder der zweiten von den beiden folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\,KHO = \underset{\text{Glycols. Kali}}{\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\HK\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + KBr;$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\}O + 2\,KHO = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + KBr$$

vor sich gehe; mit anderen Worten, ob das Brom einen Theil des Wasserstoffs in dem Radical Acetyl oder in dem Radical Aethyl ersetze.

Ich habe diese Frage nicht entscheiden können, weil die Einwirkung zwischen dem Brom und dem essigsauren Aethyl in anderer Weise, als zu vermuthen war, verläuft und kein

*) Compt. rend. LVI, 707.

Substitutionsproduct ergab; aber da die unter diesen Umständen vor sich gehende Zersetzung einiges Interesse vom theoretischen Gesichtspunkte aus bietet, so will ich hier die Resultate meiner Versuche mittheilen.

Das Brom löst sich im essigsauren Aethyl unter Freiwerden von Wärme, aber man bemerkt keine Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und man kann das Gemische, bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Lichte, während mehreren Wochen sich selbst überlassen, ohne dafs sich eine erhebliche Menge eines oberhalb 60 bis 80° siedenden Körpers bildet. Eine alkalische Lösung entzieht das Brom dem Gemische und scheidet unverändertes essigsaures Aethyl ab.

Erhitzt man aber 1 Mol. essigsaures Aethyl mit 2 Aeq. Brom in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150°, so verschwindet die Farbe des Broms sofort; bei 106° zeigt sich die Entfärbung erst nach 12 bis 20 Stunden. Diese Einwirkung ist nicht von der Bildung einer beträchtlichen Menge Bromwasserstoffsäure begleitet und man bemerkt bei der Destillation des Röhreninhalts, dafs derselbe sich in eine gegen 40° siedende und eine andere oberhalb 200° siedende Flüssigkeit scheidet, welche letztere bei dem Erkalten grofsentheils zu einer Masse anscheinend rhomboëdrischer Krystalle erstarrt.

Aus der ersteren Flüssigkeit liefs sich leicht, durch Waschen mit Kalilösung, ein zwischen 38,5 und 39° siedender Körper isoliren, welcher die Eigenschaften des Bromäthyls besafs und bei der Analyse Zahlen ergab, die der Formel C_2H_5Br entsprechen. Der oberhalb 200° siedende krystallisirbare Körper besafs die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Bromessigsäure.

Die geringe Menge Flüssigkeit, welche zwischen 45° und 200° überging, enthielt aufser Bromäthyl und Bromessigsäure

auch Essigsäure; und der bei 0° nicht erstarrende Theil des oberhalb 200° übergehenden Destillats enthielt 67,70 pC. Brom, während die Bromessigsäure nur 57,6 pC. enthält, und bestand wohl ohne Zweifel aus einem Gemische von Bromessigsäure und Dibromessigsäure. Nimmt man auf die, offenbar secundäre Bildung der letzteren Producte keine Rücksicht, so läfst sich die Einwirkung des Broms auf das essigsaure Aethyl ausdrücken durch die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \begin{matrix}Br\\ Br\end{matrix} = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Br\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_2H_5Br.$$

Es bleibt nur noch die Bildung der Essigsäure und der Dibromessigsäure zu erklären. Die einfachste Erklärung besteht in der Annahme, dafs während der Zersetzung des essigsauren Aethyls das Brom durch Einwirkung auf einen Theil der Bromessigsäure eine gewisse Menge Dibromessigsäure entstehen läfst, deren Bildung von der von Bromwasserstoff begleitet ist, und dafs die letztere auf einen Theil des essigsauren Aethyls einwirkt und Bromäthyl und Essigsäure entstehen läfst. Ein Versuch hat dargethan, dafs die letztere Einwirkung bei dem Erhitzen von essigsaurem Aethyl mit Bromwasserstoffsäure wirklich statt hat.

Das essigsaure Aethyl absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur sein anderthalbfaches Gewicht an trockener Bromwasserstoffsäure. Diese Menge entspricht mehr als 1 Aeq. Bromwasserstoffsäure, und es genügt, die gesättigte Lösung eine halbe Stunde lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° zu erhitzen, um das essigsaure Aethyl vollständig zu Essigsäure und Bromäthyl zu zersetzen :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \begin{matrix}Br\\ H\end{matrix} = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_2H_5Br.$$

Die Zersetzung des essigsauren Aethyls durch das Brom und die Bromwasserstoffsäure entspricht ganz der in neuerer Zeit durch Gal untersuchten der wasserfreien Essigsäure.

Dieser Parallelismus giebt einen neuen Beweis ab für die Analogie, welche zwischen den Aethern und den wasserfreien Säuren besteht.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Bromacetyl und über die Tribromessigsäure;

von *H. Gal* *).

Darstellung des Bromacetyls. — Das gewöhnlich zur Darstellung dieser Verbindung angewendete Verfahren besteht darin, Phosphorbromid auf krystallisirbare Essigsäure einwirken zu lassen. Die Reaction geht vor sich gemäfs der Formel :

$$C_4H_4O_4 + PBr_5 = PO_2Br_3 + HBr + C_4H_3O_2Br.$$

Man sieht, dafs von 5 Aeq. Brom, die an dem Vorgang Theil nehmen, nur 1 in die Zusammensetzung des darzustellenden Körpers eingeht. Aufserdem ist die Darstellung des Phosphorbromids sehr mühsam, und die Trennung des Bromacetyls vom Phosphoroxybromid nicht immer vollständig. Nach verschiedenen Versuchen, ein neues Verfahren aufzufinden, bin ich bei dem folgenden als einem, das sehr gute Resultate giebt, stehen geblieben.

Ich bringe in eine Retorte 3 Aeq. krystallisirbare Essigsäure und 2 Aeq. rothen Phosphor, und giefse dann durch eine ausgezogene Glasröhre 6 Aeq. Brom zu. Die Einwirkung ist sehr lebhaft und die Entfärbung jedes Tropfen Broms erfolgt fast augenblicklich. Es entwickelt sich Bromwasser-

---

*) Compt. rend. LVI, 1257.

stoffsäure, und man erhält zugleich phosphorige Säure und Bromacetyl, die sich leicht durch Destillation von einander scheiden lassen. Die Reaction läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$3\,C_4H_4O_4 + 2\,PBr_3 = 3\,C_4H_3O_2Br + 3\,HBr + 2\,PO_3.$$

Die Hälfte des angewendeten Broms geht in die Zusammensetzung des Bromacetyls ein. Mit 240 Grm. Brom, 90 Grm. krystallisirbarer Essigsäure und 33 Grm. Phosphor habe ich 140 Grm. bei 81° siedendes Bromacetyl erhalten.

Einfach-gebromtes Bromacetyl, $C_4H_2BrO_2$, Br. — Erhitzt man 6 Grm. Bromacetyl mit 8 Grm. Brom in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbad, so tritt fast augenblicklich Entfärbung ein; aber oft auch, gerade wegen der Schnelligkeit mit welcher die Reaction vor sich geht, explodiren die Röhren. Um sich vor dieser Gefahr zu schützen, mufs man die Temperatur während einiger Zeit zwischen 50 und 60° erhalten, und die Röhre ein- oder zweimal öffnen, um das Bromwasserstoffgas ausströmen zu lassen. Unter diesen Umständen ist die Reaction nach einigen Stunden beendet.

Wenn der Inhalt der Röhren vollständig entfärbt ist, giefst man ihn in eine Retorte und destillirt; es entwickelt sich etwas gelöst gebliebene Bromwasserstoffsäure und die Temperatur steigt rasch auf 151°; der gröfste Theil der Flüssigkeit geht zwischen 151 und 153° über. Dieser Theil ergab die Zusammensetzung des einfach-gebromten Bromacetyls, $C_4H_2Br_2O_2$

Gefunden : 12,1 pC. C; 1,2 pC. H; 79,0 pC. Br;
Berechnet : 11,9 pC. C; 1,0 pC. H; 79,2 pC. Br.

Das in dieser Art dargestellte einfach-gebromte Bromacetyl ist eine Flüssigkeit, die man durch Schütteln mit Quecksilber farblos erhalten kann, welche sich aber bei der Destillation dann wieder gelblich färbt. Sein Geruch erinnert

an den des Bromacetyls. Es raucht an feuchter Luft. In Wasser gegossen sinkt es in demselben unter und verbleibt darin einige Zeit ohne sich aufzulösen, selbst wenn man erwärmt; wenn mit der Zeit die Auflösung vor sich gegangen ist, findet man in der Flüssigkeit Bromwasserstoffsäure und Monobromessigsäure. Man kann sich die letztere leicht in der Art in schönen Krystallen verschaffen, dafs man eine gewisse Menge einfach-gebromtes Bromacetyl an der Luft stehen läfst; nach etwa 24 Stunden kann man den flüssigen Theil abgiefsen und erhält so Krystalle, welche zwischen Fliefspapier getrocknet bei der Analyse die Zusammensetzung $C_4H_3BrO_4$ ergaben :

Gefunden : 16,9 pC. C; 2,1 pC. H; 57,7 pC. Br;
Berechnet : 17,27 pC. C; 2,15 pC. H; 57,55 pC. Br.

Das einfach-gebromte Bromacetyl wirkt auf Alkohol lebhaft ein; Bromwasserstoffsäure entwickelt sich, und die Flüssigkeit läfst bei Behandlung mit schwach alkalischem Wasser ein Oel von höchst heftig reizendem Geruch sich abscheiden. Diese Verbindung siedet nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mittelst geschmolzenen Chlorcalciums bei 159°. Die Analyse ergab für sie die Zusammensetzung des monobromessigsauren Aethyls. Die Reaction geht vor sich gemäfs der Gleichung :

$$C_4H_6O_2 + C_4H_2BrO_2, Br = HBr + C_8H_7BrO_4.$$

Zweifach-gebromtes Bromacetyl, $C_4HBr_2O_2$, Br. — Diese Verbindung ist isomer mit dem Bromal; sie siedet bei 194°. Man erhält sie in der Art, dafs man 1 Aeq. einfach-gebromtes Bromacetyl mit 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt; die Einwirkung geht langsam vor sich und ist erst nach mehreren Tagen vollendet. Unterwirft man dann den Inhalt der Röhren der Destillation, so steigt die Temperatur rasch auf 194° und fast Alles geht bei dieser

Temperatur über. Die so erhaltene Flüssigkeit ergab bei der Analyse eine der Formel $C_4HBr_3O_2$ entsprechende Zusammensetzung :

Gefunden : 8,2 pC. C; 0,4 pC. H; 85,2 pC. Br;
Berechnet : 8,5 pC. C; 0,3 pC. H; 85,4 pC. Br.

Das zweifach-gebromte Bromacetyl ist farblos; es raucht an der Luft; in Wasser gegossen sinkt es darin unter und löst es sich selbst bei der Siedetemperatur nur langsam. Durch Kali wird es lebhaft angegriffen. Der Luft ausgesetzt giebt es keine Krystalle. — Behandelt man es mit Alkohol, so geht eine äufserst heftige Reaction vor sich; Bromwasserstoffsäure entwickelt sich und aus der Flüssigkeit kann man dann mittelst kohlensauren Natrons eine schwere, aromatisch und schwach reizend riechende Flüssigkeit abscheiden. Letztere siedet nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mittelst Chlorcalcium bei 194°. Nach der Analyse hat sie die Zusammensetzung des dibromessigsauren Aethyls.

Dreifach-gebromtes Bromacetyl, $C_4Br_3O_2$, Br. — Erhitzt man das zweifach-gebromte Bromacetyl mit überschüssigem Brom in zugeschmolzenen Röhren gegen 200°, bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entwickelt wird, so erhält man dreifach-gebromtes Bromacetyl, das man in der Art reinigt, dafs man es destillirt und das zwischen 220 und 225° Uebergehende besonders aufsammelt. Diese Verbindung ist eine gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit; durch Wasser wird sie nur schwierig angegriffen; mit der Zeit giebt sie indessen Bromwasserstoffsäure und schöne farblose Krystalle, die Nichts Anderes als Tribromessigsäure sind. Auf Alkohol wirkt sie lebhaft unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und tribromessigsaurem Aethyl ein; letztere Verbindung siedet gegen 225° und besitzt einen sehr angenehmen Geruch.

Tribromessigsäure, $C_4Br_3HO_4$. — Die durch Einwirkung des Wassers auf dreifach-gebromtes Bromacetyl oder durch

Aussetzen der letzteren Verbindung an die Luft erhaltenen Krystalle schmelzen bei 135° und sieden bei 250°. Die Analyse ergab eine der eben gegebenen Formel entsprechende Zusammensetzung :

Gefunden : 8,9 pC. C; 0,5 pC. H; 81,0 pC. Br;
Berechnet : 8,1 pC. C; 0,3 pC. H; 80,8 pC. Br.

Die Tribromessigsäure verhält sich gegen Kali ganz ähnlich wie die Trichloressigsäure. Letztere giebt bei Einwirkung von Alkalien ameisensaures Salz und Chloroform; die Tribromessigsäure giebt ameisensaures Salz und Bromoform.

Bei Versuchen mit diesen Substanzen mufs man sorgfältig vermeiden, sie mit den Fingern zu berühren; sie verursachen alle schmerzhafte Brandwunden, in Folge ihrer Umwandlung an der Luft zu starken Säuren.

Ich habe diese Untersuchungen in Cahours' Laboratorium ausgeführt.

Chemische Untersuchung der beim Lösen des Roheisens entstehenden Producte;

von Dr. *H. Hahn.*

Ungeachtet vieler Untersuchungen über die verschiedenen Eisensorten ist weder die chemische Constitution derselben bekannt, noch sind die beim Lösen in irgend welchen Agentien, zum Zweck der Untersuchung, entstehenden Producte genügend erforscht. Abgesehen von den das Eisen begleitenden Metallen, welche allerdings nicht ohne Einflufs sind, hängen die Eigenschaften desselben von der Menge des Ꞓ, Si, Ꞩ, P und

N und der Art, wie sie darin enthalten sind, ab; von letzterer hängt aber auch die Natur der Zersetzungsproducte ab und müssen wir zuerst diese studiren, um so wo möglich auf die Constitution des Eisens zurückschliefsen zu können. Die folgende Arbeit hat den Zweck, die Verbindungen und Formen, welche der Ꞓ bei der Lösung eingeht, näher zu untersuchen und reiht sich daran die Untersuchung einiger Verbindungen des Si mit Eisen.

Da die kohlenstoff- und kieselreichsten Eisensorten das graue und weifse Roheisen sind, so wurden diese besonders angewandt.

Die verschiedenen Mengen Ꞓ, welche beim Lösen in verdünnten Säuren oder in CuCl-, Br- und J-Lösung zurückbleiben, riefen bald eine Trennung desselben in chemisch gebundenen und mechanisch eingemengten hervor. Den Bestrebungen Proust's, Berthelot's *), Schafhäutl's **) u. A. gelang es nicht, unter den gasförmigen Producten bestimmt irgend einen Kohlenwasserstoff nachzuweisen und die Mittheilungen über einen dabei auftretenden ölförmigen Kohlenwasserstoff sind so kärglich, dafs Reynolds ***) noch kürzlich indirect dessen Kohlenstoffgehalt zu beweisen suchte.

Zur Constatirung der Schafhäutl'schen Vermuthung der Gegenwart von $Ꞓ^2H^4$ und $Ꞓ^2H^5$ fing ich eine Partie Gas, das aus grauem Eisen durch Lösen in verdünnter ClH entwickelt wurde, nachdem es zur Entfernung des SH und PH^3 mit Kali- und Kupferlösung gewaschen war, auf und behandelte es nach der Bunsen'schen Methode mit einer mit SO^3 getränkten Coakskugel. Erst bei Anwendung eines circa 1 Meter langen Rohres bemerkte ich eine unzweifelhafte

---

*) Diese Annalen CVIII, 188.

**) Journ. f. pract. Chemie LXXVI, 257.

***) Daselbst LXXXVII, 316.

Verminderung des Volumens, was also die Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs von der Formel C^nH^{2n} anzeigte und durch portionenweises Verbrennen des Rückstandes mit O im Eudiometer und Absorption der so angehäuften CO^4 gelang es mir auch, noch andere Kohlenwasserstoffe nachzuweisen. Da beim Lösen des weifsen Eisens der gröfste Theil des C gas- oder dampfförmig entweicht, entgegengesetzt dem Verhalten des grauen, so war es mir, später im Besitz solchen Eisens, leicht, auch mit einem geringeren angewandten Gasvolumen die Menge dieser Kohlenwasserstoffe zu bestimmen.

Zur Vergewisserung, ob der durch SO^3 absorbirbare Kohlenwasserstoff Aethylen sei, oder ein Gemenge dieses mit Propylen und Butylen, leitete ich die Gase nach dem Waschen mit HO-, KO- und CuO-Lösung in Brom. 20 Grm. desselben waren bei einem mäfsigen Gasstrom aus weifsem Eisen entwickelt in einem Tage verschwunden und hinterliefsen eine schwere Flüssigkeit, die mit NaO behandelt, gewaschen und durch CaCl getrocknet zu einer Siedepunktbestimmung hinreichte. Sie fing bei 110⁰ an zu destilliren, das Thermometer wurde bei 140⁰3 (corrigirt) und 140⁰4 (corrigirt) einige Augenblicke constant und hielt sich bis zu Ende der Operation bei 161⁰9 (corrigirt). Eine gröfsere Menge solcher Bromverbindungen fing bei etwa 100⁰ an zu destilliren. Bei 143⁰1 (sämmtliche Temperaturen sind corrigirt), 153⁰7, 162⁰9, 174⁰3 und 180⁰6 wurde die Vorlage gewechselt; bei letzterer Temperatur blieb das Thermometer stehen.

Es sind aber die Siedepunkte von

Bromäthylen,	$C^2H^4Br^2$	bei 132⁰
Brompropylen,	$C^3H^6Br^2$	bei 144⁰
Brombutylen,	$C^4H^8Br^2$	bei 160⁰
Bromamylen,	$C^5H^{10}Br^2$	bei 175⁰
Bromcaproylen,	$C^6H^{12}Br^2$	bei 190⁰ (?);

(letztere beide nur unter theilweiser Zersetzung flüchtig); es waren daher diese sämmtlichen Körper in dem Gemenge.

Da weifses Eisen in kalter verdünnter Säure schwer löslich ist, so wurden die es enthaltenden Kolben bis zum Kochen erhitzt; es hatten daher die 100° heifsen Gase mehrere an sich flüssige Kohlenwasserstoffe, das Amylen und Caprolen und wahrscheinlich auch Oenanthylen, durch die Waschflaschen bis zum Brom mitgeführt.

C^5H^{10} siedet bei 35°
C^6H^{12} siedet bei 55°
C^7H^{14} siedet bei 95°.

In der Retorte hinterblieb ziemlich viel Kohle, was auch für die Gegenwart letzterer Körper spricht.

Der Berechnung nach enthalten :

	$C^2H^4Br^2$	$C^3H^6Br^2$	$C^4H^8Br^2$	$C^5H^{10}Br^2$	$C^6H^{12}Br^2$	$C^7H^{14}Br^2$
C =	12,76	17,82	22,22	26,09	29,51	32,56
H =	2,13	2,97	3,70	4,35	4,92	5,43
Br =	85,11	79,21	74,08	69,56	65,57	62,01
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die einzelnen Portionen ergaben bei der Analyse :

Destillirt bei der Temperatur	Angewandte Menge	Gefunden CO^4	Gefunden HO	= in 100 Th. C	= in 100 Th. H	Verhältnifs des $C : H^2$
100—143°1	0,7091	0,5354	0,2260	20,59	3,53	1 : 1,03
	0,6533	0,4945	0,2080	20,65	3,54	1 : 1,03
143°1—153°7	1,3905	—	0,3975	—	3,18	—
	0,7853	0,5314	0,2325	18,46	3,30	1 : 1,07
153°7—162°9	0,4482	0,3980	0,1659	24,22	4,11	1 : 1,02
162°9—174°3	0,6023	0,5376	0,2239	24,34	4,13	1 : 1,02
174°3—180°6	0,4487	0,4962	0,2023	30,16	5,01	1 : 1

Zur weiteren Untersuchung der sonst sich entwickelnden Gase wurden solche aus weifsem Eisen dargestellte mehrere Wochen durch eine ammoniakalische Cu^2Cl-Lösung geleitet, nachdem sie zuvor mit KO- und CuCl-Lösung gewaschen waren, ohne dafs jedoch ein explosiver Niederschlag von Acetylenkupfer entstand. Ueber die Menge der übrigen Kohlenwasserstoffe geben folgende Analysen einigen Auf-

schlufs; ich bemerke hierbei nur, dafs die durch Aetzkali bei den absorptiometrischen Versuchen beobachtete Volumverminderung nicht in der Analyse aufgenommen ist, da eine solche trotz des Waschens von mitgeführter ClH rühren konnte, ferner der SH-Gehalt sich auf nassem Wege genauer bestimmen läfst.

I. *Spiegeleisen, aus Spatheisenstein* mit kaltem Winde auf der Teichhütte am Harze erblasen.

a. Bestimmung der C^nH^{2n}.

	Volumen	Druck *)	Temp. °C.	Vol. bei 0° und 1 M. Druck	Mittel
Anfängliches Gasvolumen	554,16	712,25	21,65	364,37	364,47
„ „	554,66	712,6	21,9	364,58	
Nach Absorption durch SO^3	542,63	703,7	22,0	352,06	352,08
„ „ „ „	537,11	714,8	23,5	352,10	

b. Bestimmung der durch SO^3 nicht absorbirbaren Kohlenwasserstoffe.

		Volumen	Druck	Temp.	Vol.	Mittel
Luft	f**)	532,51	482,1	23,7	224,60	224,70
„	f.	532,51	482,2	23,6	224,79	
Zu untersuchendes Gas	f.	606,38	552,3	23,8	294,59	294,66
„ „ „	f.	606,17	552,1	23,6	294,73	
Nach der Verbrennung	f.	488,41	438,35	22,6	187,77	187,90
„ „ „	f.	488,10	438,1	22,2	188,03	
Nach Absorption der CO^4	t.	474,10	422,8	25,85	182,31	182,37
„ „ „ „	t.	476,66	421,4	26,25	182,43	

Analyse a. ergiebt in 364,47 Vol. Gas = 12,39 Vol. C^nH^{2n}
oder in 100 „ „ = 3,40 „ „
„ b. es geben 69,96 „ „ = 5,53 „ CO^4
oder in 100 „ „ = 7,90 „ „
und 100 „ „ = 152,6 „ Contraction.

Die Zahlen für die gefundene CO^4 und die Differenz der beobachteten Contraction und der für reines H berechneten sind so gering, dafs sie zu einer genauen Berechnung der

*) Hier wie in den folgenden Analysen ohne Correctur der Temperatur oder der Tension des Wasserdampfes.

**) = feucht gemessen, t = trocken.

Zusammensetzung der nicht durch SO^3 absorbirbaren Kohlenwasserstoffe nicht genügen und mag daher die bei verschiedenen Gasen gefundene CO^4 zur ungefähren Vergleichung dienen. Verschiedene Bestimmungen des Gesammtkohlenstoffs gaben sehr abweichende Resultate, so lieferten 100 Theile Gas 19,5; 23,4; 26,4; 26,6; 40,2 Theile CO^4, was jedenfalls durch die niedrig siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe verursacht wird, welche, wie wir oben gesehen haben, trotz des Waschens mit in die Absorptions- und Verbrennungsröhren gelangen konnten. Eine Bestimmung der Aethylen-, Propylen- und Butylenmengen ist theils dieserhalb nicht möglich, theils weil die durch Combination vorstehender drei Analysen erhaltenen Gleichungen ungenügend sind, indem $^1/_2$ Aeq. Aethylen + $^1/_2$ Aeq. Butylen sich gleich 1 Aeq. Propylen verhalten.

II. *Weifses Eisen aus Spatheisenstein* mit Brauneisenstein auf der Teichhütte am Harze erblasen.

Bestimmung der C^nH^{2n}.

	Volumen	Druck	Temp. °C.	Vol. bei 0° und 1 M. Druck
Anfängliches Gasvolumen	1371,5	697,4	9,4	923,19
Nach Absorption durch SO^3	1380,0	681,3	9,3	911,74

In 923,19 Vol. Gas = 11,45 C^nH^{2n}

In 100 „ „ = 1,26 „

III. *Gaares graues Eisen,* unbekannten Ursprungs.

a. Bestimmung der C^nH^{2n}.

	V.	D.	T.	R. V.	M.
Anfängliches Gasvolumen	1370,80	699,4	4,0	944,26	944,15
„ „	1371,40	700,0	4,4	941,01	
Nach Absorption durch SO^3	1390,00	687,9	4,2	940,58	940,79
„ „ „ „	1375,80	695,0	4,3	940,58	

In 944,15 Vol. Gas = 3,26 C^nH^{2n}

In 100 „ „ = 0,36 „

b. Bestimmung der durch SO^3 nicht absorbirbaren Kohlenwasserstoffe.

		V.	D.	T.	R. V.	M.
Luft	f.	556,16	507,25	22,6	249,08	249,06
„	f.	559,49	505,95	23,2	249,05	
Zu untersuchendes Gas	f.	631,44	572,60	23,35	319,35	319,52
„ „ „	f.	632,17	572,70	23,4	319,69	
Nach der Verbrennung	f.	523,71	467,80	25,2	211,90	212,22
„ „ „	f.	523,93	467,20	24,6	212,55	
Nach Zusatz von O	f.	550,31	491,70	24,8	235,29	235,37
„ „ „ „	f.	550,63	491,90	24,85	235,45	
Zu untersuchendes Gas	f.	623,28	560,70	25,0	305,36	305,33
„ „ „	f.	622,86	560,30	24,8	305,31	
Nach der Verbrennung	f.	503,61	451,25	20,8	201,88	201,86
„ „ „	f.	503,92	451,70	21,1	201,84	
Nach Absorption der CO^4	t.	498,82	440,30	23,3	201,57	201,49
„ „ „	t.	499,03	440,40	23,7	201,41	

120,42 Vol. Gas gaben 0,37 Vol. CO^4

100 „ „ „ 0,30 „ „

IV. *Graues Eisen* von Lerbach am Harze; bei sehr saurer Beschickung mit Coaks und heifsem Winde erblasen. (Enthielt 4 pC. Si),

a. Bestimmung der C^nH^{2n}.

	V.	D.	T.	R. V.
Zu untersuchendes Gas	1331,80	649,2	18,0	808,66
Nach Absorption durch SO^3	1330,39	642,4	16,35	806,40

In 808,66 Vol. Gas waren 2,26 Vol. C^nH^{2n}.

In 100 „ „ „ 0,28 „ „

b. Bestimmung der durch SO^3 nicht absorbirbaren Kohlenwasserstoffe.

		V.	D.	T.	R. V.	M.
Luft	f.	545,21	482,8	25,75	227,23	227,21
„	f.	545,21	483,0	25,85	227,19	
Zu untersuchendes Gas	f.	618,38	557,4	26,4	298,47	298,50
„ „ „	f.	618,28	557,1	26,25	298,54	
Nach der Verbrennung	f.	504,21	443,1	26,2	191,31	191,36
„ „ „	f.	504,01	442,9	26,0	191,42	
Nach Zusatz von O	f.	553,08	490,3	25,2	235,14	234,90
„ „ „ „	f.	553,58	490,8	25,8	234,67	
Zu untersuchendes Gas	f.	639,48	574,7	26,0	319,49	319,47
„ „ „	f.	639,69	574,8	26,1	319,45	

		V.	D.	T.	R. V.	M.
Nach der Verbrennung	f.	508,32	443,65	27,1	191,89	191,93
„ „ „	f.	508,62	443,6	27,1	191,98	
Nach Absorption der CO^4	t.	487,31	427,5	23,35	191,15	191,29
„ „ „ „	t.	488,01	427,6	23,4	191,44	

155,86 Vol. Gas gaben 0,64 Vol. CO^4 bei 234,68 Vol. Contraction
100 „ „ „ 0,41 „ „ „ 150,6 „ „

V. *Spiegeleisen* von Peine, kohlenstoffarm, jedoch phosphorreich.

a. Bestimmung der C^nH^{2n}.

	V.	D.	T.	R. V.	M.
Zu untersuchendes Gas	1207,78	681,4	20,3	763,40	763,21
„ „ „	1208,21	681,55	20,6	763,02	
Nach Absorption der SO^3	1197,16	677,0	20,25	751,94	751,03
„ „ „ „	1197,93	677,35	21,25	750,13	

In 763,21 Vol. Gas waren 12,18 Vol. C^nH^{2n}.
In 100 „ „ „ 1,60 „ „

b. Bestimmung der durch SO^3 nicht absorbirbaren Kohlenwasserstoffe.

		V.	D.	T.	R. V.	M.
Luft	f.	534,14	463,0	20,0	220,99	220,80
„	f.	534,74	463,9	20,8	220,62	
Nach Zusatz von O	f.	606,26	534,25	20,8	289,24	289,02
„ „ „ „	f.	607,49	535,5	21,8	288,80	
Nach Zusatz des zu untersuchenden Gases	f.	647,65	586,0	21,85	338,41	338,34
		648,16	586,4	22,15	338,27	
Nach der Verbrennung	f.	578,11	510,85	19,3	265,94	265,82
„ „ „	f.	578,52	511,5	19,8	265,71	
Nach Absorption der CO^4	t.	564,46	503,35	19,5	264,30	263,86
„ „ „ „	t.	565,97	504,9	21,4	263,42	

49,32 Vol. Gas gaben 1,96 CO^4 bei 72,55 Vol. Contraction
100 „ „ „ 3,97 „ „ 150,00 „ „

Weit mehr, als der Natur dieser gasförmigen Producte, hat man der eines flüssigen Kohlenwasserstoffs nachgeforscht und dessen Constitution zu erkennen gesucht. Zuerst wurde derselbe von Proust*) bemerkt; 1841 erhielt

*) Scheerer's Journal, IX, 480.

Schrötter *) beim längeren Durchleiten der Gase durch SO^3 und Verdünnen ein dickflüssiges, dunkelgrünes Oel, welches er in seinen Eigenschaften dem Steinöl gleich, in seiner Zusammensetzung mit dem Aethylen homolog hielt. 1847 wurde es ebenfalls von Kastner **) beobachtet, der es für einen den ätherischen Pflanzenölen ($C^{10}H^{16}$) ähnlichen Körper hielt. Schafhäutl hielt es für einen sauren Körper, der Metalllösungen fälle.

Schon im Beginn meiner Untersuchung hatte ich die Oberfläche der Flüssigkeit in den Vorlagen, durch welche die Gase zur Absorption des SH und PH^3 geleitet wurden, fettartig überzogen gefunden; es gelang mir aber nicht, selbst durch unausgesetztes Auflösen von grauem Eisen (Nr. III oben) während eines Zeitraumes von 8 Wochen, eine zur Elementaranalyse genügende Menge davon zu erhalten. (Aus 400 Grm. z. B. erhielt ich nur wenige Tropfen.) Erst wieder bei Anwendung von weifsem Eisen war ich so glücklich, in einigen Wochen eine hinreichende Menge des Oeles zu erhalten. Zur Darstellung gröfserer Mengen Oel, wie sie zu folgenden Versuchen nöthig waren, mufsten natürlich bedeutende Quantitäten Eisen aufgelöst werden. Da sich hierbei in sämmtlichen Vorlagen Oel abschied, so wurde nach Schrötter's Vorgang noch ein Kugelapparat mit englischer SO^3 vorgelegt; da diese jedoch das Oel auflöst und zersetzt, so erschwerte sie die Darstellung und wurde sie später durch noch mehrere Waschflaschen mit Wasser ersetzt.

Die zu nachstehenden Analysen dienenden Proben waren erhalten :

1) 0,2538 Grm., ein Gemenge des aus den ersten drei Waschflaschen erhaltenen Oeles, durch Stehen über CaCl getrocknet.

*) Diese Annalen XXXIX, 302.

**) Arch. d. Pharm. LI, 1.

2) 0,1254 Grm. von der in der vierten Waschflasche befindlichen SO^3 abgenommen.

3) 0,2301 Grm. des bei circa 300° destillirenden Theils des Oeles.

1) gab 0,7721 CO^4 und 0,3263 HO

2) „ 0,3941 „ „ 0,1702 „

3) „ 0,7107 „ „ 0,2843 „

$C^n H^{2n}$ erfordert :		1.		2.	3.	
C = 85,71		82,97	85,31	85,71	84,22	85,98
H = 14,29		13,95	14,69	15,08	13,73	14,02
	HO	3,08	—	—	O 2,05	—
100,00		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Eigenschaften des reinen Oels sind : farblos, leichter als Wasser, dünnflüssig, bei — 20° etwas dicker, doch noch nicht erstarrend; wird an der Luft bald gelb, kann jedoch durch Schütteln mit SO^3 sofort wieder farblos erhalten werden. Der Geruch ist, besonders bei einigen Mengen und in der Wärme, höchst intensiv und unangenehm, an ätherische Pflanzenöle erinnernd, und ist er es zum Theil, der dem Wasserstoffe den so penetranten, ja betäubenden Geruch ertheilt; wenigstens ist der des ebenfalls nur in geringer Menge auftretenden SH und PH^3 verschwindend dagegen.

Englische SO^3 löst das Oel in erheblicher Menge; beim Verdünnen mit Wasser und Destilliren erhält man den gröfsten Theil wieder, doch hält die Flüssigkeit noch etwas zurück, das in dicken pechartigen Tropfen auf der Oberfläche schwimmt. Bei längerer Berührung mit SO^3 wird es zersetzt, es entweicht SO^2 und die Mischung wird dunkel bis zur Undurchsichtigkeit. Nordhäuser SO^3 zersetzt das Oel sofort und läfst es sich daher durch Verdünnen und Destilliren nicht wieder erhalten.

Zur Feststellung seiner rationellen Formel wurde eine Probe mit SO^3 entwässert und destillirt; das Oel fing bei 110° an zu destilliren, das Thermometer stieg ziemlich rasch bis

275°, wo nebelartige Dämpfe auftraten; die Temperatur liefs sich noch bis 290° erhöhen, wo Alles unter Zurücklassung von Kohle überdestillirt war. Die erste Partie von 110 bis 275° wurde rectificirt; bei 115° begann die Destillation, wurde bei 143° einige Augenblicke constant und stieg dann bis 275° (corr. 277°), wo wieder Nebel auftraten; es wurde noch bis 287° erhitzt, wo ein geringer, dickflüssiger Rückstand verblieb. Der zuerst destillirende Antheil roch nach SO^2, er wurde daher mit dem übrigen mit Soda behandelt, gewaschen, mit SO^3 geschüttelt, sofort wieder abgenommen und destillirt. Dieses Destillat gab bei einer Dampfdichtebestimmung die unten unter I angeführten Resultate. Nach Erlangung einer gröfseren Menge Oel wurde dieselbe ebenfalls destillirt; die Destillation begann unter 100°; bei 276° wurde das Thermometer constant und stieg dann langsam bis 290° (corr. 297°), wo wieder ein geringer, dunkelgelber, dickflüssiger, ranzid riechender Rückstand blieb, der zu Analyse 3 oben verwandt wurde.

Da

Oenanthylen	C^7H^{14}	bei	95°
Caprylen	C^8H^{16}	bei	125
Nonylen	C^9H^{18}	bei	144 (?)
Paramylen	$C^{10}H^{20}$	bei	163 (?)
Ceten	$C^{16}H^{32}$	bei	275

sieden, so ergiebt sich schon hieraus, dafs das Oel ein Gemenge verschiedener Glieder dieser Reihe sein mufs und selbst noch solche mit einem höheren Atomcomplex beigemengt sind. Das gesammte Destillat dieser zweiten Portion wurde zu einer ferneren Dampfdichtebestimmung benutzt, Nr. II, das dabei abdestillirende Oel condensirt und damit eine neue Bestimmung gemacht, Nr. III, und auf gleiche Weise das Material zu Nr. IV erhalten. Wie vorauszusehen, mufste

II eine gröfsere Dichte, wie III und dieses eine gröfsere, wie IV ergeben.

Die Resultate waren :

		I.	II.	III.	IV.
Dampfdichte	=	6,30	8,20	6,99	5,92
Moleculargewicht	=	182,00	236,90	202,06	171,03
Atomenzahl	=	$C^{13,00}H^{26,00}$	$C^{16,92}H^{33,84}$	$C^{14,44}H^{28,87}$	$C^{12,22}H^{24,43}$

Diese Zahlen für die Dampfdichten bestätigen die Annahme, dafs das Oel zu der dem Aethylen homologen Reihe gehört und die Fortsetzung der bereits früher bei den Gasen gefundenen niedrigst siedenden Glieder derselben ist bis zu dem letzten bekannten flüssigen Gliede, dem Ceten, dem sich nach dem hohen Siedepunkte 297° und der Dampfdichte 8,20 ein neues anschliefsen dürfte. Das in den Dampfdichtebestimmungskolben condensirte Oel besafs den Geruch des Cetens; der dem Oelgemenge den Geruch verleihende Bestandtheil hat einen weit niedrigeren Siedepunkt und war daher mit den ersten Antheilen verflüchtigt.

Die Schwierigkeit, ein gröfsere Menge dieses Oeles zu erhalten, sowie mangelnde Methoden, diese Körper zu trennen, verhinderten leider eine weitere Untersuchung, um so vielleicht die noch nicht entdeckten Glieder der Gruppe C^nH^{2n} aufzufinden.

Diese bisher besprochenen Stoffe sind keineswegs die einzigen kohlenstoffhaltigen Producte, welche beim Lösen des Eisens auftreten. Leitet man auch das sich entwickelnde Gas durch viele Waschflaschen und eine lange Schicht feuchter Baumwolle, durch eine Kali- und Kupferlösung : das Gas wird bei seinem Austritt aus der letzten Röhre noch jenen starken pflanzenölähnlichen Geruch besitzen, durch SO^3 geleitet diese nach kurzer Zeit gelb färben, von hier aber, wenigstens in der ersten Zeit, geruchlos entweichen.

Diesen langen Weg könnten allerdings die niedrigst siedenden Kohlenwasserstoffe, Amylen und Caproylen, auch machen, doch ist der Geruch derselben durchaus verschieden. Die mit solchen Kohlenwasserstoffen imprägnirte SO^3 scheidet beim allmäligen Verdünnen Oeltropfen ab, die das riechende Princip des Oeles wie des Gases überhaupt zu sein scheinen. Dasselbe verbindet sich unter Einbüfsung seines Geruchs ohne Explosion mit J; weiter konnte ich jedoch wegen Mangel an Material die Natur desselben nicht untersuchen. Einmal beobachtete ich auch eine geringe Partie kleiner farbloser Krystalle, die sich in der vorgeschlagenen SO^3 gebildet hatten; doch war ihre Menge zu einer Untersuchung zu gering. Der Inhalt sämmtlicher Waschflaschen besitzt zwar den unangenehmen Geruch des Oeles, doch ist davon besonders leicht im verdünnten Zustande ein anderer nach Anisöl zu unterscheiden. Aehnliche wechselnde Gerüche nahm auch Schafhäutl wahr (a. a. O. S. 273). — Doch kommen wir zu schlagenderen Beweisen für die Gegenwart noch anderer Körper. Das in den Vorlagen sich ansammelnde Oel färbt sich schon in den Flaschen bald gelb; von der Flüssigkeit abgenommen und der Luft ausgesetzt wird es, vorher vollkommen farblos, schon nach einigen Stunden weingelb und nach längerer Zeit fast braun. Concentrirte SO^3 entzieht ihm diesen färbenden Bestandtheil sofort. Wird das farblose entwässerte Oel destillirt, so färbt sich der Inhalt der Retorte bald gelb; der letzte, erst bei circa 300° destillirende Theil ist braun und destillirt dunkelgelb; dieselbe Farbe besafs der bei den oben erwähnten Dampfdichtebestimmungen in den zugeschmolzenen Ballons condensirte Inhalt.

Mit Cl- oder Br-Wasser vermischt, bildet das Oel eine braune, teigig harzartige Masse, die wenig in absolutem Alkohol, bedeutender in Aether löslich ist. Bei Anwendung von Br mit nur wenig Wasser ist die Einwirkung so stark,

dafs die Masse unter Ausstofsung dicker Dämpfe zu kochen beginnt. Diese mit Br erhaltene Masse besafs den deutlichen Geruch nach Campher. J-Wasser theilt dem Oele eine rothe Farbe mit und scheidet bald braune Flocken ab; durch Schütteln mit NaO-Lauge läfst sich das J wieder ausziehen. Rauchende NO^5 wirkt energisch darauf ein; es färbt sich dunkelroth, beim Erhitzen dunkelbraun, und läfst beim Eindampfen eine so gefärbte dickflüssige Masse zurück.

Von den flüssigen Kohlenwasserstoffen der Reihe C^nH^{2n} werden mit genannten Agentien solche Reactionen nicht hervorgebracht; wir wissen, dafs sie durchaus nicht leicht oxydirbar sind und mit Cl, Br und J farblose Oele erzeugen, keine harzartige Massen, die nach Campher riechen; sondern es sind diese Reactionen die für die ätherischen Oele ($C^{10}H^{16}$) characteristischen.

Wird der getrocknete Rückstand vom Lösen des Eisens in Säuren mit absolutem Alkohol oder Aether behandelt, so giebt er an diese eine stark gelb färbende Masse ab, die beim Verdampfen als braunes Extract zurückbleibt, aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser ausgefüllt wird, sich in concentrirter SO^3 mit dunkelbrauner Farbe löst, durch Wasser ebenfalls wieder daraus abgeschieden wird, und sich zum Theil in ätzenden Alkalien löst. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und fällt eine alkoholische Bleizuckerlösung gelb.

Schon diese wenigen Reactionen machen es wahrscheinlich, dafs wir es hier mit den durch Oxydation aus ätherischen Oelen entstehenden Harzen zu thun haben. Sie sind die organische Ammoniakverbindung, von der Schafhäutl in der mehr erwähnten Abhandlung redet.

Legt man hinter die zur Absorption des SH und PH^3 dienende KO- und saure CuCl-Lösung noch eine Flasche mit absolutem Alkohol, so wird derselbe, nachdem die Gase ihn [illegible]nige Zeit durchstrichen haben, beim Verdünnen mit Wasser

die gelösten Gase entweichen lassen, sich aber zugleich trüben und nun stärker einen eigenthümlichen Geruch nach Schwefelverbindungen verbreiten. Eine HgCl-Lösung wird davon weifs gefällt, beim Erhitzen mit viel Alkohol löslich, beim Erkalten sich wieder ausscheidend. Eine statt des Alkohols vorgelegte neutrale CuCl-Lösung wurde hellgrün gefällt, löslich in Säuren. Eine HgCl-Lösung weifs; der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag verkohlte beim Erhitzen in der Glasröhre; es sublimirten Hg und S, während SO^2 entwich. Das unter der Luftpumpe wohlgetrocknete amorphe Pulver wurde mit rauchender NO^5 in einer zugeschmolzenen Glasröhre mehrere Stunden auf circa 180° erhitzt und nach dem Oeffnen und Verdünnen der Lösung die gebildete SO^3 ausgefällt. Eine andere Portion wurde mit CuO und O verbrannt. Es wurden nur

S	=	1,51	pC.
Hg	=	13,08	„
C	=	3,22	„
H	=	0,80	„

erhalten; einen Cl-Gehalt habe ich noch nicht bestimmt und behalte ich mir daher eine nähere Untersuchung vor.

Das Vereinigungsstreben zwischen Eisen und Silicium ist bedeutend, und reducirt defshalb Kohle, die für sich ohne Einwirkung auf Kieselerde ist, diese bei Gegenwart genannten Metalls. Da Gufseisen ein Gemenge vieler Stoffe ist, so kann das Si aufser an Eisen auch an andere darin enthaltene Körper gebunden sein; so erwähnt Schafhäutl ein Vorkommen von Schwefelsilicium und von wahrscheinlich Kohlenstoffsilicium, welches er für metallisches Silicium erhielt, was jedoch durch seine eigene Angabe der Verbrennbarkeit durch Luft widerlegt wird. Letzteres glaubte auch Richter*)

*) Berg- und Hüttenmänn. Jahrb. f. Leoben u. s. w 1861.

in einem krystallisirten Eisen zu finden; scheint aber Siliciumeisen analysirt zu haben (siehe unten). Das im Eisen enthaltene Silicium findet sich beim Auflösen in Säuren im Rückstande als SiO^2 oder SiO. Calvert *) will das Auftreten von Siliciumwasserstoff beim Auflösen jedes Gufseisens beobachtet haben; ich habe dasselbe jedoch nur bei den unten beschriebenen Siliciumeisen 2 und 3 entdecken können. Ueber die Form, in welcher das Si im Gufseisen vorkommt, werde ich vielleicht erst später etwas mittheilen können; zuerst versuchte ich reines Siliciumeisen nach verschiedenen Methoden darzustellen. Als siliciumhaltiges Material wurde meist Kieselfluornatrium angewandt. Die Versuche, bei denen vorausgesetzt wurde, dafs das beim Schmelzen entweichende Kieselfluorgas durch das glühende Eisen zerlegt werde (Berzelius), mifslangen vollständig. Solche Mischungen waren:

60 Grm. Kieselfluornatrium, 30 Grm. reducirtes Eisen, Zink (zur Ansammlung des Si) und Flufsspath; 2 stündiges Schmelzen in stärkster Hitze.

200 Grm. Kryolith, 80 Grm. Glas, 30 Grm. reducirtes Eisen.

Ein Versuch mit 60 Grm. Kieseleisenfluorür, 30 Grm. Natrium, 20 Grm. reducirtem Eisen, 60 Grm. Zink mifslang ebenfalls, da das Kieseleisenfluorür schwierig wasserfrei erhalten werden kann.

Während aus den ersten beiden Mischungen wohl Reguli erhalten wurden, jedoch ohne Si, wurde aus letzterer überhaupt kein Metallkorn erhalten.

1) Durch Schmelzen von

60 Grm. Kieselfluornatrium,
20 „ Natrium,
22 „ Gufsstahl,
60 „ Zink mit NaCl,

---

*) Journ. f. pr. Chem. LXXXVI, 55.

welche Mischung wie bei der Darstellung des Si in einen schwach glühenden Tiegel gebracht wurde, wurde durch 1½ stündiges Erhitzen im Gebläseofen ein wohlgeflossener Regulus erhalten, der in seinen Eigenschaften dem von Wöhler *) aus Fluormangan, Wasserglas, Kryolith und Natrium erhaltenen Siliciummangan vollkommen ähnlich war. Aeufserst hart und spröde, auf dem Bruche weifs, wie weifses Eisen, mit ausgeprägtem blätterig-krystallinischem Gefüge, ohne Anzeichen ausgeschiedenen Siliciums. Er zeigte nicht unbedeutenden Magnetismus und hatte bei 17°0 ein spec. Gew. von 7,018. In erbsengrofse Stücke zerschlagen wurde das Metall von verdünnter kochender ClH durchaus nicht angegriffen, von concentrirter nur schwierig. Behufs der Analyse wurde das zerkleinerte Eisen im trockenen Cl-Strom geglüht, das verflüchtigte Fe^2Cl^3 und $SiCl^2$ durch Wasser geleitet und so die SiO^2 gewonnen. Der Rückstand im O-Strom verbrannt, mit NaO-Lauge behandelt und der letzte Rückstand (Graphit) nochmals mit O geglüht. Es wurden erhalten :

Si aus $SiCl^2$	= 9,895	10,093
Si im Rückstande	= 0,198	
C	= 0,884	
	10,977.	

2) Eisenchlorür-Chlornatrium (erhalten durch Schmelzen von 40 Grm. reducirtem Eisen, 150 Grm. Salmiak, 80 Grm. Chlornatrium bis zur Verjagung des überschüssigen Salmiaks), 5 Grm. Silicium und 25 Grm. Natrium, mit Flufsspath 2½ Stunde in der stärksten Hitze geschmolzen, gaben einen wohlgeflossenen, circa 25 Grm. schweren Regulus, der auf der nach oben gerichteten Seite eingewachsene Kryställchen zu enthalten schien, im Innern vollkommen homogen, weifs, auf dem Bruche mit grofsen Spiegelflächen versehen, übrigens

*) Diese Annalen CVI, 56.

wie das vorhergehende Eisen äufserst spröde war, bei 23°0 ein spec. Gew. von 6,611 hatte, sich nur fein gepulvert in ClH löste, von sehr verdünnter FlH jedoch, selbst bei Anwendung von Stücken und in der Kälte, gelöst wurde. Es zeigte schwächeren Magnetismus als Nr. 1. Das mit ClH entwickelte Gas gewaschen, getrocknet und dann durch eine glühende Röhre geleitet, liefs schon nach circa 5 Minuten einen Anflug von amorphem Si erscheinen. Der zur Trockne verdampfte und wieder mit ClH behandelte Rückstand hinterliefs eine kleine Menge unlöslicher graphitähnlicher Krystalle. Die Zusammensetzung war :

	Gefunden		Fe^2Si erfordert
Rückstand	= 1,004	—	—
Si	= 20,167	20,29	20,27
Fe	= 79,244	79,71	79,73
	100,415	100,00	100,00.

10,0385 Grm. in Stücken wurden mit circa 100 CC. Wasser übergossen und allmälig tropfenweise conc. FlH hinzugefügt, ohne die geringste Wärme anzuwenden. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung wurde von dem auch hierbei bleibenden Rückstande abfiltrirt; derselbe war klein-krystallinisch, Kryställchen platt, trocken von grauer metall-seideglänzender Farbe; beim Eindampfen mit conc. FlH und ClH, sowie mit conc. FlH und SO^3 und Glühen in O veränderte sich Aussehen und Gewicht nicht. Letzteres betrug 0,1739 Grm. = 1,732 pC. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron wurde die Substanz sofort zersetzt. Die Schmelze wurde mit ClH zur Trockne verdampft und aus der von der SiO^2 abfiltrirten Lösung das Fe gefällt. Es wurden erhalten :

		Atomverhältnifs
Si	= 29,81	2,09
Fe	= 29,34	1,05
	59,14.	

Wie sich später zeigte, war ein Theil dieses Siliciumeisens in den Platintiegel gegangen.

Da Richter in seinem aus krystallisirtem Eisen abgeschiedenen Silicium (s. o.) ebenfalls Eisen fand, so war dasselbe wohl solches Siliciumeisen.

3) Eisenchlorür-Chlornatrium (wie oben aus 40 Grm. Fe erhalten), 60 Grm. Kieselfluornatrium und 45 Grm. Natrium 2 Stunden bis zur Nickelschmelzhitze erhitzt, gab mehrere in die Schlacke eingesprengte Metallklumpen, circa 9 Grm., von hell-broncebrauner bis grauer Farbe, die so spröde waren, dafs sie durch leichte Hammerschläge zersprangen. Das gröfste, auf dem Bruche homogene Stück, ohne die geringste krystallinische Structur, hatte bei 19°0 ein spec. Gew. von 6,239, wurde nur schwach vom Magneten angezogen und löste sich nur als feinstes Pulver in heifser ClH. Das dabei sich entwickelnde Gas durch eine glühende Röhre geleitet, setzte bald einen Siliciumspiegel ab. Dieses Eisen bestand aus :

	Gefunden		Si^9Fe^{10} erfordert
Rückstand	= 0,626	—	—
Si	= 30,507	30,86	31,40
Fe	= 68,355	69,14	68,60
	99,488	100,00	100,00.

Das Atomverhältnifs des Si zu dem Fe scheint zufällig zu sein, und haben wir es hier wahrscheinlich mit einem Gemenge von FeSi und Fe^2Si zu thun.

1,2224 Grm. dieses Eisens in ClH gelöst und mit NaO-Lauge übersättigt, entwickelten 26,9 CC. H bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand, oder 100 Grm. = 2201 CC. = 0,19723 Grm. H = 4,386 SiO = 2,808 Si.

Kochende neutrale CuCl-Lösung oder glühendes O waren ohne Einwirkung auf diese Verbindung.

Schliefslich will ich noch der analytischen Methode, den Gesammtkohlenstoffgehalt eines Eisens mit neutraler CuCl-Lösung zu bestimmen, erwähnen. Zwischen dem aus der Lösung sich abscheidenden Cu und dem ungelösten Fe entsteht wahrscheinlich ein galvanischer Strom, der eine weitere Zersetzung des Fe bewirkt und so eine Gasentwickelung hervorruft, die bei einer gröfseren Menge Bohrspäne und in der Wärme bedeutend genug ist, um angezündet werden zu können. Folgende Analyse zeigt, dafs diesem Gase Kohlenwasserstoffe beigemengt sind und defshalb diese Methode den strengsten Anforderungen nicht genügt.

		V.	D.	T.	R. V.	M.
Luft	f.	456,54	385,1	23,6	152,08	152,44
„	f.	456,12	384,6	22,2	152,81	
Nach Zusatz von O	f.	528,00	455,2	19,65	215,08	215,05
„ „ „ „	f.	531,45	458,15	21,85	215,02	
Nach Zusatz des zu untersuchenden Gases	f.	592,69	523,1	22,2	275,13	274,81
		597,26	519,4	22,4	274,50	
Nach der Verbrennung	f.	501,25	427,2	23,2	186,83	186,85
„ „ „	f.	501,67	427,5	23,4	186,87	
Nach Zusatz von Gas	f.	571,69	493,4	23,45	247,43	247,64
„ „ „ „	f.	571,89	493,6	23,3	247,86	
Nach Zusatz von Luft	f.	643,60	562,1	23,2	319,60	318,95
„ „ „ „	f.	644,12	562,7	24,2	318,30	
Nach der Verbrennung	f.	555,39	476,7	24,25	230,71	230,70
„ „ „	f.	555,6	476,85	24,35	230,70	
Nach Absorption der ϴO⁴	t.	537,62	460,5	21,1	229,00	228,99
„ „ „ „	t.	537,82	460,7	21,35	228,98	
Nach Zusatz von H	t.	701,07	613,7	21,15	397,88	397,75
„ „ „ „	t.	701,28	614,55	21,8	397,63	
Nach der Verbrennung	t.	556,22	498,15	22,75	254,20	254,55
„ „ „	t.	556,11	498,4	22,7	254,91	

Danach enthielten 120,55 Vol. Gas = 5,58 Vol. Luft
oder 100 „ „ = 4,63 „ „

Der Rest, 114,97 Vol., gab beim Verbrennen 1,71 Vol. ϴO⁴, bei 176,21 Vol. Contraction und 62,95 Vol. verbrauchtem Sauerstoff, oder

100 Vol. Gas gaben	=	1,49 CO^4
Contraction	=	153,3
Verbrauchter O	=	54,8.

Laboratorium zu Göttingen, August 1863.

Untersuchungen über die Toluide und ihre Homologe;

von *A. Riche* und *P. Bérard* *).

Die Klasse der Amide ist vielfach untersucht worden, aber das Gleiche ist nicht der Fall für die Anilide und namentlich nicht für die entsprechenden Verbindungen, welche das Toluidin und die anderen homologen Basen bilden. Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit der Untersuchung dieser Körper, und wenn wir hier unsere ersten Resultate veröffentlichen, so geschieht dieses wegen des Interesses, welches sie für die Fabrikanten von Farbstoffen aus Steinkohlentheer haben können.

Bekanntlich wird das durch die Einwirkung von Eisen und Essigsäure auf Nitrobenzin erhaltene Anilin einer Rectification unterworfen; in einigen Fabriken hat man bemerkt, dafs gewisse, übrigens sehr geschätzte, Steinkohlentheeröle, die unter der Bezeichnung „englische Benzine“ bekannt sind, an dem Ende dieser zweiten Destillation eine dickliche Masse geben, welche zur Fabrikation von Farbstoffen ungeeignet ist. Diese Masse ist ein Gemische verschiedener ölartiger Substanzen und eines festen Körpers, welcher den Gegenstand

*) Compt. rend. LVII, 54.

dieser Mittheilung ausmacht. Um ihn abzuscheiden, läfst man die Masse während einiger Tage auf porösen Körpern, Ziegelsteinen z. B., liegen, und prefst sie dann in einem Tuch in einer kräftigen Presse aus. Ein zähes Oel wird so aus ihr entfernt, und man erhält einen gelblichen Prefskuchen, den man in einem eisernen Siedegefäfs mit einer grofsen Menge siedenden Wassers behandelt. Die Flüssigkeit läfst man durch einen wollenen Filtrirsack laufen; sie scheidet bei dem Erkalten weifse Nadeln ab, die noch durch ölartige Substanzen verunreinigt sind. Man befreit sie von denselben durch eine nochmalige Krystallisation aus siedendem Wasser und ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus 36grädigem Alkohol.

Dieser Körper krystallisirt gewöhnlich in langen schönen weifsen Nadeln. Er löst sich in erheblicher Menge in siedendem Wasser, aber nicht bemerklich in kaltem. Er löst sich reichlich in siedendem Alkohol, weniger in Aether. Er schmilzt bei 145°, und bei dieser Temperatur schon stöfst er scharfe weifse Dämpfe aus, die sich an den kälteren Stellen des Gefäfses zu Nadeln verdichten. Die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch. Der Körper siedet noch nicht bei 305°, bis wohin unser Thermometer reichte, aber bei 350° geht er mit Heftigkeit über, wobei er nur einen unbedeutenden kohligen Rückstand hinterläfst. Auch haben wir, da die Herren Deville und Troost uns ihren Apparat zur Verfügung stellen, die Dampfdichte für die Temperatur des siedenden Quecksilbers bestimmen können; sie wurde = 5,32 gefunden. Die Formel des Körpers, 4 Vol. Dampf entsprechend, ist $C_{18}H_{11}NO_2$:

	berechnet	gefunden			
Kohlenstoff	72,48	72,13	72,71	72,37	72,57
Wasserstoff	7,31	7,97	8,25	7,58	7,57
Stickstoff	9,39	9,79	9,33	9,35	—
Sauerstoff	10,82	—	—	—	—
	100,00.				

Die gefundene Dampfdichte bestätigt diese Formel, denn die berechnete ist 5,17.

Es handelte sich noch darum, die rationelle Formel dieses Körpers und seine Bildungsweise zu finden. Da bei dieser Fabrikation Aceton entsteht, so konnte man vermuthen, dafs die Formel : $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_3O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N$ zu schreiben sei, aber alle unsere Versuche, daraus Anilin zu erhalten, blieben erfolglos. Hingegen giebt dieser Körper bei verschiedenen Reactionen Essigsäure und Toluidin, so dafs man ihn als die dem Acetamid entsprechende Toluidin-Verbindung oder als *Aceto-Toluid* betrachten mufs. Es ist in der That :

$$C_{18}H_{11}NO_2 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Leitet man den Dampf dieses Körpers durch ein dunkelroth-glühendes Porcellanrohr, so erhält man eine feste braune Masse, welche, aufser unverändert gebliebener ursprünglicher Substanz, ein Gemenge von Toluidin und Harz enthält.

Läfst man den Körper mit Kalilauge kochen, so verändert er sich nur langsam; aber wenn man ihn rasch über geschmolzenes Aetzkali destillirt, so wandelt er sich zu Essigsäure und Toluidin um, ohne dafs die mindeste Färbung in der Masse bemerklich ist. Die Identität der hierbei auftretenden Base mit dem Toluidin wurde durch die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der ersteren, die Analyse derselben und ihres Platin-Doppelsalzes festgestellt. Das Kali, das bei dem Versuch angewendet worden war, wurde mit einem Strom von Kohlensäuregas behandelt; als die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt wurde, löste der letztere nur essigsaures Kali auf.

Das Aceto-Toluid erhitzt sich bei dem Zusammenkommen mit Chlor und Brom; Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure entwickelt sich, und es bleibt eine, altem Terpentin ähnliche zähe Masse. Salpetersäure von mittlerer Concentration wirkt auf es mit Heftigkeit unter Entwickelung röthlicher Dämpfe ein; Wasser scheidet dann ein gelbliches, in Alkalien lösliches Harz aus. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure lösen es selbst in der Kälte in erheblicher Menge; Wasser scheidet es dann wieder unverändert ab. Erhitzt man es mit Phosphorsäure, so entwickeln sich weifse Dämpfe und es bleibt ein reichlicher kohliger Rückstand. Mit Phosphorsuperchlorid zusammengebracht schmilzt es und erhitzt es sich; die bei der Destillation erhaltene Flüssigkeit giebt bei nochmaliger Destillation Phosphoroxychlorid und eine gelbe Flüssigkeit, die durch Wasser unter Ausscheidung eines weifsen, der ursprünglichen Substanz ähnlichen Körpers zersetzt wird.

Ueberschüssiges Jodäthyl löst das Aceto-Toluid beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° nur auf; aber wenn man diese beiden Substanzen 15 bis 20 Stunden lang bei 180° auf einander einwirken läfst, entsteht eine braune, sehr saure Flüssigkeit. Scheidet man das Jodäthyl durch Destillation im Wasserbad ab, so bleibt eine braune Flüssigkeit, die bei der Destillation mit Kali ein Oel liefert. Letzteres enthält Diäthyltoluidin, das bei 230° siedet und von uns analysirt wurde, und Körper, die erst bei höherer Temperatur sieden. Die bei der Reaction auftretenden Säuren sind Jodwasserstoffsäure und Essigsäure.

Es blieb noch übrig, das Aceto-Toluid durch Synthese darzustellen. Zu diesem Ende destillirten wir ein Gemische gleicher Aequivalente Essigsäure und Toluidin, fractionirten das Destillat und sammelten namentlich das letzte Fünftheil gesondert auf, welches in der Vorlage erstarrt. Dieser Körper

ist ein Gemenge von Toluidin und Aceto-Toluid, denn er schmilzt bei 70 bis 80°, und bei Behandlung mit angesäuertem Wasser, welches das Toluidin auflöst, bleibt ein weifser, bei 145° schmelzender Rückstand.

Wir haben diese Synthese auch mit reinem, aus Indigo dargestelltem Anilin und Essigsäure wiederholt, und eben so ein Gemenge von Anilin und Aceto-Anilid erhalten; die letztere Verbindung war schon von Cahours isolirt, dann von Gerhardt untersucht worden.

Wir schliefsen aus diesen Untersuchungen, dafs die Fabrikanten von s. g. Anilinfarbstoffen einen erheblichen Verlust vermeiden würden, wenn sie, statt die Flüssigkeit für sich zu rectificiren, sie mit einer kleinen Menge des Hydrats einer Base, z. B. gelöschtem Kalk oder Aetznatron, rectificirten; das mit der Essigsäure zur Einwirkung gekommene Toluidin und auch das Anilin würde wieder frei gemacht.

Synthese der Milchsäure;

von Dr. *E. Lippmann.*

Das Verhalten des Chlorkohlenoxydgases zu anderen organischen Verbindungen ist nur für einzelne Fälle studirt. Die Untersuchung des Verhaltens dieses Gases gegen die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} schien besonders defshalb interessant, weil in diesen der Kohlenstoff das Grenzverhältnifs C_nH_{2n+2} noch nicht erreicht hat *), und liefs daher von die-

*) Carius, Additionen von Unterchlorigsäurehydrat u. s. w., diese Annalen CXXVI, 210 u. f.

sem Gesichtspunkt ausgehend eine directe Addition nach der Gleichung :

$$C_2H_4 + COCl_2 = C_3H_4OCl_2$$

erwarten.

Zum Zwecke dieser Untersuchung wurde eine Flasche von 3 Liter Inhalt mit Chlor und überschüssigem Kohlenoxydgas gefüllt und hierzu, nachdem im Sonnenlichte die Vereinigung stattgefunden hatte, die berechnete Menge Amylen hinzugesetzt. Es fand sogleich eine Einwirkung statt, indem sich dichte weifse Nebel unter bedeutender Wärmeentwickelung bildeten, wefshalb das Gefäfs abgekühlt werden mufste. Das entstandene Product ist eine Flüssigkeit von stechendem, die Augen stark angreifendem, senfartigem Geruch. Mit Wasser selbst mehrere Tage unter öfterem Schütteln in Berührung gelassen verändert sie sich nicht und dasselbe enthält selbst bei Anwendung gröfserer Mengen der Flüssigkeit keine erkennbare Menge einer organischen Substanz.

Die Flüssigkeit liefs sich durch fractionirte Destillation trennen in unverändertes Amylen, eine gröfstentheils bei 90° C. destillirende sehr dünne Flüssigkeit und etwas Amylenchlorür, welches von geringen Mengen Chlor herrührte, die dem farblosen Chlorkohlenoxydgas noch beigemengt waren.

Der Theil von mittlerem Siedepunkte ist das Product der Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Amylen; er besitzt den heftigen Geruch der rohen Substanz, destillirt ohne Veränderung zwischen 90 bis 100°, läfst sich aber durch Destillation nicht in Theile von constanteren Siedepunkten zerlegen. Die Analyse macht es wahrscheinlich, dafs die Substanz die Zusammensetzung $C_6H_{10}OCl_2$, d. h. die des Leucinsäurechlorides besitzt.

0,3245 Grm. des durch Destillation gereinigten Chlorides gaben durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber 0,5855

Chlorsilber, welche 44,16 pC. Chlor entsprechen. Das Leucinsäurechlorid, $C_6H_{10}OCl_2$, enthält 41,071 pC. Chlor, Amylenchlorür dagegen 51,53 pC. Chlor; die Beimengung kleiner Mengen von Amylenchlorür veranlafst ohne Zweifel den zu hohen Chlorgehalt der Substanz, scheint sich jedoch nur sehr schwer vermeiden zu lassen.

Zur weiteren Prüfung der Substanz wurde sie mit überschüssigem Barythydrat im zugeschmolzenen Rohre auf 120° C. erhitzt. Die Verbindung wird dabei völlig zerlegt; es entsteht Chlorbaryum, kohlensaurer Baryt und eine nach Amylen riechende sehr flüchtige Flüssigkeit als Hauptproducte. Die Identität dieser Flüssigkeit mit Amylen wurde nachgewiesen durch Analyse der daraus durch vorsichtiges Zusammenbringen mit Brom dargestellten Bromverbindung.

0,5124 Grm. der letzteren gaben im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber erhitzt 0,8332 Bromsilber, welche 69,19 pC. Brom entsprechen, während die Formel $C_5H_{10}Br_2$ 69,56 pC. Brom verlangt.

Aufser Chlorbaryum und überschüssigem Barythydrat enthielt die wässerige Lösung noch ein Barytsalz einer organischen Säure; zur Gewinnung der letzteren wurde die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäurehydrat ausgefällt und das Filtrat vorsichtig zur Trockne verdampft, um die Salzsäure zu entfernen. Die rückständige, in Wasser leicht lösliche Säure glich insoferne der Leucinsäure, als sie leicht schmelzbar war und unter dem Mikroscop in kugelförmigen, aus strahlig vereinigten Nadeln bestehenden Massen krystallisirte. Das daraus durch Digestion mit kohlensaurem Baryt erhaltene leicht lösliche Barytsalz krystallisirt in Formen, die denen des Leucins sehr ähnlich sind. Es ist also sehr wahrscheinlich, dafs ein sehr kleiner Theil des Productes durch Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Amylen bei der Zersetzung mit Barythydrat Leucinsäure liefert und sich wie

deren Chlorid verhält; leider konnte selbst bei Anwendung gröfserer Mengen des Chlorides nur so wenig von der vermeintlichen Leucinsäure erhalten werden, dafs eine Analyse und weitere Untersuchung ihrer chemischen Natur nicht möglich war. — Erhitzt man das Product der Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Amylen mit essigsaurem Blei und concentrirter Essigsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120°, so tritt vollkommene Zersetzung ein; die einzigen dabei auftretenden Producte sind Amylen, freie Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure, welche letztere zur Bildung von Bleichloracetin, $\left.\begin{matrix}\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_2\Theta\\ Pb\end{matrix}$, benutzt wird.

Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dafs die beschriebene Flüssigkeit durch Addition von $Cl_2C\Theta$ und C_5H_{10} entstanden und mit dem Chloride der Leucinsäure $C_6H_{10}\Theta Cl_2$ isomer ist. Ihre Zersetzung mit Baryumoxydhydrat oder essigsaurem Blei erfolgt nach folgender Gleichung :

$$C_6H_{10}\Theta Cl_2 + \Theta H_2 = (ClH)_2 + C\Theta_2 + C_5H_{10}.$$

Nach der ersteren Reaction wird ein kleiner Theil des Chlorides in Leucinsäure und Salzsäure verwandelt, oder es ist der Flüssigkeit eine kleine Menge des wirklichen Chlorides der Leucinsäure beigemengt, von dem dann diese Reaction herrührt. Das Zerfallen des Chlorides in die Zersetzungsproducte des Chlorkohlenoxydgases und in Amylen kann nicht auffallen, seitdem Wurtz das dem Amyljodür isomere jodwasserstoffsaure Amylen JH, C_5H_{10} kennen lehrte. Das Auftreten der organischen Säure, deren Identität mit Leucinsäure wohl kaum zu bezweifeln ist, läfst es einigermafsen wahrscheinlich machen, dafs durch Addition von JH an Amylen auch Jodamyl, oder doch aus dem jodwasserstoffsauren Amylen unter Umständen auch Amylalkohol entstehen kann.

Um die angedeuteten Beziehungen weiter zu prüfen, wurde trockenes Aethylengas in der Art in eine mit Chlorkohlenoxydgas, das wie oben angegeben dargestellt war, gefüllte Flasche geleitet, dafs es in dem Mafse eintreten konnte, als eine Condensation mit dem Chlorkohlenoxydgas stattfand. Diese Verbindung geht im Sonnenlichte und obwohl langsam auch im hellen Tageslichte vor sich. Das Product condensirt sich an den Wänden des Gefäfses zu Tröpfchen einer farblosen Flüssigkeit. Die mannigfachen Schwierigkeiten in der Ausführung dieses Versuches verhinderten die Darstellung des Productes in einer zur Analyse genügenden Menge. Es wurde daher mit Wasser behandelt, worin es sich sehr leicht unter Bildung von Salzsäure und einer organischen Säure auflöst *). Neutralisirt man diese Lösung kalt mit kohlensaurem Silberoxyd, so erhält man eine grofse Menge Chlorsilber und die Lösung eines Silbersalzes, welches schon in gelinder Wärme Chlorsilber und metallisches Silber abscheidet und bei der Destillation ein deutlich sauer reagirendes Destillat liefert, welche Eigenschaften dem von Ulrich beschriebenen chlorpropionsauren Silber $\Theta_3H_4ClAg\Theta_2$ zukommen. Das *Baryumsalz* der durch Zersetzung des Chlorides mit Wasser gebildeten Säure wurde erhalten durch Neutralisiren derselben mit kohlensaurem Baryt, Fällen des ClBa mit Alkohol und Verdampfen im luftverdünnten Raume; der eben so völlig getrocknete, noch Chlorbaryum enthaltende Rückstand wurde der Analyse unterworfen, und zu diesem Zwecke ein Theil desselben in Wasser gelöst, durch Silbernitrat in der Kälte das dem vorhandenen Chlorbaryum entsprechende Chlor ausgefällt, das Filtrat aber nach Uebersättigen mit Barytwasser wiederholt in der Wärme verdampft und darauf aus der mit Salpetersäure angesäuerten

*) Ohne Bildung von Aethylen und Kohlensäure.

Lösung das der chlorhaltigen organischen Säure entsprechende Chlorsilber gewonnen. Ein anderer Theil der Substanz wurde mit chromsaurem Blei verbrannt. 0,3828 Grm. Substanz gaben 0,3945 Chlorsilber und 0,0185 Ag; nach Digestion mit Barythydrat noch 0,0389 Chlorsilber und 0,0235 Ag. Die Substanz enthielt 78,8 pC. Chlorbaryum und 21,2 pC. des organischen Barytsalzes. Die zweite Menge gefundenen Chlors würde 22,2 pC. chlorpropionsaurem Baryum entsprechen. 0,2589 Grm. Substanz, welche 0,0569 des organischen Salzes enthalten, gaben 0,0421 Kohlensäure und 0,0132 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_3H_4ClBa\Theta_2$
Kohlenstoff	20,20	20,57
Wasserstoff	2,58	2,28
Chlor	20,18	20,00
Baryum	—	38,88
Sauerstoff	—	18,27
		100,00.

Die Säure hat also die Zusammensetzung der Monochlorpropionsäure. Um ihre Identität damit zu prüfen, wurde ein Theil des erwähnten Baryumsalzes mit Barytwasser so lange erhitzt, bis alles Chlor als Chlorbaryum ausgeschieden war, die durch Kohlensäure vom überschüssigen Barythydrat befreite Flüssigkeit mit Chlorzink versetzt und die Krystallform des beim Verdampfen der Flüssigkeit krystallisirenden Zinksalzes mikroscopisch untersucht. Dasselbe zeigt vollkommen die characteristischen Formen des milchsauren Zinkoxydes, ist aber in Wasser *leicht* löslich, welcher Umstand darauf hindeutet, dafs das Salz nicht das der gewöhnlichen Milchsäure, sondern der Milchsäure aus Fleisch ist *).

---

*) In dem Octoberhefte dieser Annalen theilt Wislicenus, Bd. CXXVIII, S. 1 ff., die von ihm gefundene Thatsache mit, dafs aus Aethylidencyanhydrat gewöhnliche, aus Aethylencyanhydrat dagegen Fleischmilchsäure gewonnen werden kann, wodurch die oben ausgesprochene Vermuthung bestätigt wird.

Durch Addition von Chlorkohlenoxydgas und Aethylen entsteht also Chlorlactyl :

$$Cl_2CO + C_2H_4 = C_3H_4OCl_2,$$

welches durch Verdünnen mit Wasser in Salzsäure und Monochlorpropionsäure zerlegt wird.

Wahrscheinlich läfst sich die beschriebene Reaction benutzen, um die noch fehlenden Glieder der homologen Reihe der Milchsäure darzustellen, so wie in anderen ähnlichen Fällen. Ihre Ausführung wied leider durch die unangenehme zeitraubende Darstellung von Chlorkohlenoxydgas erschwert.

Schliefslich erlaube ich mir, Herrn Professor Carius für die Theilnahme und werthvolle Hülfe, welche er mir bei vorliegender Arbeit zu Theil werden liefs, auf das Beste zu danken.

Untersuchungen über das amerikanische Erdöl;

von *J. Pelouze* und *A. Cahours* *).

In zwei vorhergehenden Mittheilungen über das amerikanische Erdöl **) haben wir acht Kohlenwasserstoffe kennen gelehrt, welche der Reihe $C_{2m}H_{2m+2}$ angehören, deren erstes Glied das Sumpfgas ist. In der hier vorliegenden Abhandlung wollen wir vier neüe Glieder dieser Reihe kennen lehren, welche wir aus demselben Erdöl durch fractionirte Destillationen abgeschieden haben, wobei die Substanzen

*) Compt. rend. LVII, 62.

**) Diese Annalen CXXIV, 289 und CXXVII, 190. *D. R.*

noch durch auf einanderfolgende Behandlung mit concenrirter Schwefelsäure, kohlensaurem Natron, Digeriren mit wasserfreiem Chlorcalcium, Destilliren über Natrium und schliefslich durch nochmaliges Rectificiren gereinigt wurden.

Das erste Glied, welches wir isolirt haben, siedet zwischen 196 und 200°. Es ist eine farblose klare Flüssigkeit, deren Geruch etwas an den von Terpentin erinnert. Das specifische Gewicht ist 0,776 bei 20°. Brom, rauchende Salpetersäure und höchst concentrirte Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht auf es ein. Aber ein Gemische der beiden Säuren greift den Kohlenwasserstoff bei dem Sieden mit demselben an; läfst man die Einwirkung längere Zeit andauern, so nimmt man die Bildung einer kleinen Menge eines krystallisirbaren Productes wahr, und es scheidet sich ein gelbliches Oel ab, dessen specifisches Gewicht etwas gröfser ist als das des Wassers; auch tritt neben dem salpetrigen Gas der Geruch von flüchtigen Säuren auf, die der Essigsäure-Reihe angehören. — Die Analyse dieses Kohlenwasserstoffs ergab Zahlen, welche der Formel $C_{24}H_{26}$ entsprechen :

	berechnet		gefunden	
C_{24}	144	84,70	84,79	84,58
H_{26}	26	15,30	15,42	15,36
	170	100,00.		

Diese Formel findet ihre Bestätigung in der Bestimmung der Dampfdichte, welche 5,972 ergab; die berechnete Dampfdichte ist 5,987. — Wir bezeichnen diesen Kohlenwasserstoff als *Laurylwasserstoff*.

Das zweite Product siedet zwischen 216 und 218°. Es ist eine farblose klare Flüssigkeit, deren Geruch etwas terpentinartiger ist, als der des vorhergehenden Kohlenwasserstoffs. Sein specifisches Gewicht ist 0,792 bei 20°. Brom,

rauchende Salpetersäure, höchst concentrirte Schwefelsäure und ein Gemische dieser beiden Säuren verhalten sich gegen dasselbe, wie gegen den vorhergehenden Kohlenwasserstoff. Die Zusammensetzung dieses Productes ergab sich der Formel $C_{26}H_{28}$ entsprechend :

	berechnet		gefunden
C_{26}	156	84,78	85,04
H_{28}	28	15,22	15,37
	184	100,00.	

Diese Formel findet wiederum Bestätigung in der Bestimmung der Dampfdichte, welche 6,569 ergab; die berechnete Dampfdichte ist 6,481. — Wir bezeichnen diesen Kohlenwasserstoff als *Cocinylwasserstoff*.

Das dritte Glied, welches wir im Zustande der Reinheit isoliren konnten, siedet zwischen 236 und 240°. Es ist eine farblose klare Flüssigkeit, deren Geruch nicht merklich von dem der vorhergehenden Substanz verschieden ist. In ihren Eigenschaften sind sich beide Körper ganz ähnlich : Dieselbe Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Agentien, Leichtangreifbarkeit durch Chlor und Umwandlung zu ganz ähnlichen Substitutionsproducten. — Dieser dritte Kohlenwasserstoff ergab sich der Formel $C_{28}H_{30}$ entsprechend zusammengesetzt :

	berechnet		gefunden
C_{28}	168	84,85	84,67
H_{30}	30	15,15	15,25
	198	100,00.	

Auch hier gab die Dampfdichte-Bestimmung eine Bestätigung der Formel ab; die Dampfdichte wurde = 7,019 gefunden, sie berechnet sich = 6,974. — Wir bezeichnen diesen Kohlenwasserstoff als *Myristylwasserstoff*.

Das letzte Glied, welches wir aus der Probe wenig flüchtigen Erdöls, die uns zu Gebote stand, abscheiden konnten, ist nach der Reinigung eine farblose, ganz der vorhergehenden ähnliche Flüssigkeit, sowohl was das Aussehen als

den Geruch als das Verhalten gegen chemische Agentien betrifft. Es siedet zwischen 255 und 260°. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{30}H_{32}$:

	berechnet		gefunden
C_{30}	180	84,91	84,71
H_{32}	32	15,09	14,96
	212	100,00.	

Auch hier bestätigt die Dampfdichte die von uns angenommene Formel. Der Versuch ergab uns dafür 7,523; die Rechnung ergiebt 7,467.

Es läfst sich somit nicht bezweifeln, dafs man aus dem amerikanischen Erdöl, nach dem von uns angegebenen Verfahren, die oberen Glieder dieser merkwürdigen Reihe bis zu den wenigst flüchtigen Paraffinen, deren Aequivalentgewicht ein sehr grofses sein mufs, darstellen kann.

In unserer letzten Mittheilung kündigten wir an, dafs diese verschiedenen Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung des Chlors als erstes Substitutionsproduct Verbindungen ergeben, die Nichts Anderes sind als die Chlorwasserstoffsäure-Aether der entsprechenden Alkohole. Wir wollen hier diese verschiedenen Producte in Kürze kennen lehren.

Unter den verschiedenen Proben amerikanischen Erdöls, die wir untersucht haben, war eins, das uns nahezu ein Sechstheil seines Volums an einem unterhalb 35° siedenden Product ergab. Durch eine abermalige Rectification konnten wir eine gewisse Menge einer unterhalb 20° siedenden Flüssigkeit abscheiden, die bei wiederholten fractionirten Destillationen uns schliefslich eine sehr leichtbewegliche, zwischen + 5 und 10° siedende Flüssigkeit ergab. Bei Behandlung mit trockenem Chlor lieferte die letztere eine Substanz, welche nach dem Reinigen durch Waschen mit wässerigem kohlensaurem Natron, Entwässern mittelst Chlorcalcium und

nachheriges Rectificiren uns eine gewisse Menge eines farblosen, sehr klaren, zwischen 64 und 68° siedenden Productes ergab. Demselben kommt nach der Analyse die Formel C_8H_9Cl zu :

	berechnet		gefunden
C_8	48,0	51,89	52,15
H_9	9,0	9,73	9,93
Cl	35,5	38,38	38,51
	92,5	100,00.	

Es folgt hieraus, dafs der flüchtigste Theil des Erdöls, welcher von uns der Analyse unterworfen wurde, Butylwasserstoff enthält, dessen Siedepunkt in der Nähe des Nullpunktes des Thermometers liegen mufs, und dafs das eben beschriebene Product Nichts Anderes als *Chlorbutyl* ist. Diefs wird auch durch die Bestimmung der Dampfdichte dieses Productes bestätigt; wir fanden dafür 3,302 und die Rechnung giebt 3,228.

Wir haben in unseren vorhergehenden Mittheilungen gezeigt, dafs der Amylwasserstoff und der Caproylwasserstoff bei Behandlung mit Chlor als erstes Substitutionsproduct Chloramyl und Chlorcaproyl geben, und wir kündigten bereits an, dafs die verschiedenen Homologe dieser Kohlenwasserstoffe bei derselben Behandlung die entsprechenden Chlorverbindungen geben. So haben wir aus dem Oenanthylwasserstoff $C_{14}H_{16}$ auf diese Art ein Product dargestellt, welches, in ähnlicher Weise wie wir es für das Chlorcaproyl angegeben haben gereinigt, eine Verbindung ergab, die zwischen 148 und 152° siedet, und welcher nach der Analyse die Formel $C_{14}H_{15}Cl$ zukommt. Unsere Bestimmung der Dampfdichte ergab, diese Formel bestätigend, 4,779; die berechnete Dampfdichte ist 4,707. — Der Oenanthylwasserstoff $C_{16}H_{18}$ ergab ebenso als erstes Substitutionsproduct eine zwischen 168 und 172° siedende Verbindung von der Zusammen-

setzung $C_{16}H_{17}Cl$, für welche die Dampfdichte = 5,273 gefunden wurde, während sie sich zu 5,201 berechnet. — Der Pelargylwasserstoff giebt ein erstes Substitutionsproduct, das zwischen 185 und 188° siedet und die Zusammensetzung $C_{18}H_{19}Cl$ hat; für diese Verbindung wurde die Dampfdichte = 5,769 gefunden, sie berechnet sich zu 5,693.

Es ergaben uns bei der Behandlung mit Chlor:

die Kohlenwasserstoffe	die Chlorverbindungen	mit dem Siedepunkt
$C_{20}H_{22}$	$C_{20}H_{21}Cl$	204-206°
$C_{22}H_{24}$	$C_{22}H_{23}Cl$	222-225
$C_{24}H_{26}$	$C_{24}H_{25}Cl$	240-245
$C_{26}H_{28}$	$C_{26}H_{27}Cl$	258-262
$C_{28}H_{30}$	$C_{28}H_{29}Cl$	gegen 280
$C_{30}H_{32}$	$C_{30}H_{31}Cl$	etwa 300.

Wir haben nur für das erste dieser Glieder einer homologen Reihe die Dampfdichte in erspriefslicher Weise bestimmen können, da die anderen bei den hohen Temperaturen, die für diese Bestimmungen anzuwenden sind, ziemlich intensiv braun gefärbte Producte hinterliefsen, was auf theilweise Zersetzung hinzudeuten schien.

Wenn man daran denkt, dafs bei dem Bohren der zur Gewinnung dieses Erdöls angelegten Brunnen man das beständige Entweichen eines Gases wahrnahm, welches alle Kennzeichen das Sumpfgases hat, so sieht man, dafs unter dem Einflufs der grofsen geologischen Vorgänge, welche die Bildung dieser Substanz bedingten, eine ununterbrochene Reihe homologer Verbindungen entstand, deren erste Glieder gasförmig sind, während die letzten zu ihrer Verflüchtigung eine weit höhere Temperatur, als die des siedenden Quecksilbers, erfordern, und welche sich alle durch eine grofse chemische Indifferenz auszeichnen.

Was die Natur der Substanzen betrifft, aus welchen diese so verschiedenartigen Producte entstanden, so kann man bezüglich ihrer nur Vermuthungen haben, sofern dieselbe Sub-

stanz je nach den Umständen, unter welchen ihre Zersetzung stattfindet, sehr verschiedenartige Producte entstehen lassen kann. Diese Producte, deren Ursprung festzustellen wir den Geologen überlassen, bieten auch noch in der Beziehung ein grofses Interesse, als man sie als die Ausgangspunkte für zahlreiche und verschiedenartige Verbindungen (Alkohole, Aldehyde, Säuren, zusammengesetzte Ammoniake u. s. w.) betrachten kann.

In den zahlreichen Proben, die uns aus ziemlich verschiedenen Quellen zugekommen sind, haben wir niemals Benzol noch einen mit demselben homologen Kohlenwasserstoff gefunden, was wohl anzudeuten scheint, dafs man die Erdöl-Kohlenwasserstoffe nicht als von Steinkohle abstammend betrachten darf, oder dafs man doch wenigstens annehmen mufs, die Steinkohle habe eine andere Art Zersetzung erlitten, als die bei langsamer oder rascher, in niedriger oder in hoher Temperatur vor sich gehender Destillation stattfindende ist. Die in dem Erdöl enthaltenen Producte gleichen hingegen denjenigen, die sich bilden bei dem Erhitzen der verschiedenen fetten Säuren und der entsprechenden Alkohole wie auch einer Menge von organischen Substanzen, die Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten oder in einem diesem nahe kommenden Verhältnifs enthalten; diefs hat der Eine von uns festgestellt, und diefs geht auch aus den interessanten Untersuchungen hervor, welche Wurtz und Berthelot in der letzten Zeit bezüglich der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder von Chlorzink auf solche Alkohole veröffentlicht haben.

Beiträge zur Kenntnifs der Abietinsäure;

von *Richard L. Maly* *).

Vor einiger Zeit **) habe ich Mittheilungen gemacht über das krystallisirte Product des Colophoniums, dem ich den Namen *Abietinsäure* beilegte, da es sich durch seine Zusammensetzung u. s. w. als ein völlig verschiedener Körper von jenen isomeren Säuren unterschied, die als Sylvin-, Pinin- und Pimarsäure der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$ entsprechend in den verschiedenen Coniferenharzen vorkommen sollen.

Für die Sylvinsäure der meisten Autoren habe ich in meiner ersten Arbeit durch Umrechnung ihrer noch mit dem alten Kohlenstoffäquivalent berechneten Analysen gezeigt, dafs sie dieselbe Substanz in Händen hatten, mit der ich meine ersten und jetzigen Versuche angestellt habe, und die nach der Formel $C_{22}H_{32}O_5$ zusammengesetzt ist.

Obgleich diese Formel mit den Anschauungen der modernen Chemie nicht verträglich ist, so konnte ich doch bei den übereinstimmenden Resultaten der Elementaranalyse und der Aequivalentsbestimmungen Nichts anderes thun, als die Thatsachen mittheilen, wie ich sie eben fand.

Bei der Wiederaufnahme dieses Gegenstandes habe ich mich bemüht, hierüber ins Klare zu kommen.

Zur Wegschaffung der ungeraden Anzahl von Sauerstoffatomen konnte unter den obwaltenden Umständen Nichts erübrigen, als die Formel zu verdoppeln; dadurch wird aber

---

*) Mitgetheilt aus den Sitzungsberichten der k. k. Academie der Wissenschaften in Wien.

**) Sitzungsberichte der Wiener Academie Bd. XLIV.

ein Molecul von solcher Gröfse erreicht, wie es eine vielleicht wenig begründete, aber angestammte Scheu der Chemiker gerne vermeidet. Aus diesem Dilemma von hohem Molecul oder ungerader Sauerstoffzahl konnte nur der experimentelle Nachweis entscheiden, soferne es gelingen würde, Metallverbindungen (saure Salze) darzustellen, die auf 44 Aequivalente Θ nur 1 Aequivalent Metall enthielten.

Solche Verbindungen darzustellen gelang vorderhand wenigstens beim Magnesium, unter Umständen, die keinen Zweifel über ihre chemische Individualität lassen.

Wir schreiben demnach die Abietinsäure $C_{44}H_{64}\Theta_5$, und betrachten sie als eine zweibasische Säure.

Nach dem früher *) angegebenen Verfahren wurde Abietinsäure in gröfserer Menge dargestellt, und von schönen, über Schwefelsäure getrockneten Krystallen gleichsam nur zur Controle zwei Analysen dargestellt.

1) 0,3887 Grm. Substanz gaben 0,3359 Grm. $H_2\Theta$.

2) 0,2560 Grm. Substanz gaben 0,7873 Grm. $C\Theta_2$ und 0,2302 Grm $H_2\Theta$.

Diefs giebt in 100 Theilen :

gefunden		berechnet		Mittel meiner früheren Analysen
1.	2.			
—	78,54	C_{44}	78,57	78,62
9,59	9,72	H_{64}	9,52	9,84
—	—	Θ_5	11,91	—
			100,00.	

Ueber die Hydrat- oder Anhydrid-Natur der Abietinsäure kann hier kein Zweifel sein, denn alle die zu beschreibenden Metallverbindungen derselben sind, wie die anderer Säuren, Substitutionsproducte des Wasserstoffs. Das Plus von einem Molecul Wasser, das beim einfachen Aneinandertreten der Abietinsäure und der Metalloxyde entstehen würde, gäbe

*) a. a. O.

sich trotz des hohen Moleculs der ersteren deutlich im Procentenansatze zu erkennen; nur der ersteren Annahme entsprechen sämmtliche Analysen der untersuchten Salze.

Der Schmelzpunkt des Abietinsäurehydrates liegt etwa bei 165° C. Wird es hingegen durch längere Zeit bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur, z. B. etwas über 100°, erhalten, so sintert es langsam ebenfalls zusammen; nie aber, weder bei raschem noch langsamem Schmelzen, verliert es Wasser, sondern nur etwas hygroscopische Feuchtigkeit, die demnach auch den Harzen nicht abzusprechen ist.

Andere Eigenschaften, wie Löslichkeitsverhältnisse u. s. w., wurden schon früher mitgetheilt.

Salze der Abietinsäure.

Neutrales abietinsaures Kalium entsteht, wenn trockenes kohlensaures Kalium in eine kochende alkoholische Abietinsäurelösung eingetragen wird. Nach dem Abfiltriren und Abdunsten des Alkohols erhält man es als gelbliche spröde amorphe Masse, die in Alkohol und Wasser leicht löslich ist. Es wurde benutzt, um durch Doppelzersetzung mehrere andere Metallverbindungen darzustellen. In einer Lösung von kohlensaurem Kalium ist es unlöslich. Vom *neutralen abietinsauren Natrium* gilt im Allgemeinen dasselbe.

Abietinsaures Ammonium. In ammoniakhaltigem Weingeist löst sich die Abietinsäure leicht unter Bildung dieses Salzes. In wässerigem Ammoniak zeigt sie ein eigenthümliches Verhalten. Die einzelnen Krystalle schwimmen erst unverändert darin herum, dann beginnen sie an den Rändern eine Art von Aufquellungsprocefs, gerade wie die Amylumkörner, nnr hier deutlicher zu beobachten wegen der Gröfse der Krystallblättchen, und werden nun wie die ganze Flüssigkeit trübe oder opalisirend. In der Wärme und bei genügendem Ammoniakzusatze klärt sie sich und beim Abkühlen

gesteht sie zu einer klaren steifen Gallerte, die selbst noch nach dem Filtriren eine, man könnte sagen, körnige Structur zeigt, gleichsam den aneinanderlagernden aufgequollenen Krystallindividuen entsprechend.

Neutrales abietinsaures Magnesium, $\mathrm{C_{44}H_{62}Mg_2O_5}$, wurde bereitet durch Doppelzersetzung von neutralem abietinsaurem Kalium und Chlormagnesium, beide in wässeriger Lösung. Anfänglich war der Niederschlag voluminös flockig, nach dem Stehen mehr sandig dicht, und im Gegensatze zum sauren Salze zu Boden sinkend. In Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben :

1) 0,5525 Grm. Substanz 0,0334 Grm. Magnesia,

2) 0,5552 Grm. Substanz 0,0320 Grm. Magnesia,

oder in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet
	1.	2.	
Mg	3,62	3,45	3,47.

Saures abietinsaures Magnesium, $\mathrm{C_{44}H_{63}MgO_5}$. — In eine kochende alkoholische Abietinsäurelösung wurde kohlensaures Magnesium eingetragen, filtrirt, und die alkoholische Lösung in viel Wasser gegossen. Man mufs dabei die Vorsicht anwenden, erst dann mit dem Kochen aufzuhören, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr milchig (von freier Abietinsäure herrührend) sondern flockig gefällt wird.

Die grofsen weifsen Flocken sammeln sich bald auf der Höhe der Flüssigkeit, und ist noch freies Abietinsäurehydrat vorhanden, so erscheint die darunter stehende Flüssigkeit trübe oder opalisirend. Auf ein Filter oder feine Leinwand gebracht wird der Niederschlag gewaschen, bis die Flüssigkeit klar abläuft.

Getrocknet ist es eine eben so leichte, zarte weifse Masse, wie kohlensaures Magnesium. Im Alkohol ist es leicht löslich und wird durch Wasser daraus abgeschieden. Beim

Reiben wird es in hohem Grade electrisch. Bei 100° sintert es zu einer harten Masse zusammen, ohne Gewichtsverlust.

0,4207 Grm. Substanz gaben 0,0110 Grm. Magnesia,

oder :

	gefunden	berechnet
Mg	1,56 pC.	1,75 pC.

Neutrales abietinsaures Calcium, $C_{44}H_{62}Ca_2O_5$. — Alkoholisches abietinsaures Ammonium wurde mit einer solchen Lösung von Chlorcalcium versetzt, unter Bildung eines voluminösen weifsen Niederschlages (Analyse 1); das alkoholische Filtrat gab in Wasser gegossen noch eine zweite reichliche schneeweifse Fällung (davon Analyse 2).

Trocken ein weifses Pulver; wie schon aus der Darstellung hervorgeht, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Bei 100° verliert es Nichts an Gewicht.

1) 0,3545 Grm. Substanz gaben 0,0700 Grm. schwefelsaures Calcium,

2) 0,3460 Grm. Substanz gaben 0,0680 Grm. schwefelsaures Calcium,

oder :

	gefunden		berechnet
	1.	2.	
Ca	5,81 pC.	5,80 pC.	5,63 pC.

Das saure Salz auf die Weise, wie beim Magnesiumsalz beschrieben, darzustellen, gelang nicht; es geht hierbei nur sehr wenig Calcium in die alkoholische Lösung.

Neutrales abietinsaures Baryum, $C_{44}H_{62}Ba_2O_5$. — Abietinsaures Kalium in wässeriger Lösung mit Chlorbaryum versetzt, gab einen dicht flockigen Niederschlag. Wie die vorhergehenden Verbindungen in Alkohol leichter, in Wasser schwieriger löslich.

0,6005 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben, im Platintiegel verbrannt u. s. w., 0,1749 Grm. schwefelsaures Baryum,

oder :

	gefunden	berechnet
Ba	17,11 pC.	17,00 pC.

Abietinsaures Aluminium ist ein weifser flockiger Niederschlag, sehr schwer in Wasser, etwas in Alkohol, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich.

Neutrales abietinsaures Zink, $C_{44}H_{62}Zn_2O_5$. — Wurde dargestellt aus abietinsaurem Kalium und schwefelsaurem Zink. Gleicht im Ansehen den vorigen. Im Wasser ist es so schwer löslich, dafs dessen Lösung auf Zusatz von Säuren kaum opalisirend wird von ausgeschiedener freier Abietinsäure. In Alkohol löst es sich wenig, in Aether augenblicklich.

Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben :

1) 0,2883 Grm. Substanz 0,0655 Grm. schwefelsaures Zink,

2) 0,2932 Grm. Substanz 0,0660 Grm. schwefelsaures Zink,

oder

	gefunden		berechnet
	1)	2)	
Zn	9,17 pC.	9,09 pC.	8,85 pC.

Neutrales abietinsaures Silber, $C_{44}H_{62}Ag_2O_5$. — Dieses Salz habe ich schon früher beschrieben und Analysen davon mitgetheilt. Es tritt unter verschiedenen Umständen als ganz gleich zusammengesetzter Körper auf, sowohl beim Fällen von alkoholischem abietinsaurem Ammonium mit salpetersaurem Silber in Alkohol, als bei Anwendung von Ammoniumgallerte in wässeriger Lösung. Ferner unter Umständen, unter denen man eigentlich die Bildung eines sauren Salzes erwarten sollte, z. B. wenn eine ätherische Lösung von neutralem Silbersalz und überschüssiger Abietinsäure mit Alkohol gefällt wird. So grofs ist die Neigung der Abietinsäure, ein neutrales Salz zu bilden, dafs es sich sogar bei der Doppelzersetzung einer alkoholischen Lösung von relativ viel saurem abietinsaurem Magnesium, mit wenig salpetersaurem Silber, also unter Freiwerden von Salpetersäure nach der Gleichung :

$C_{44}H_{63}MgO_5 + 2\,AgNO_3 = C_{44}H_{62}Ag_2O_5 + NHO_3 + MgNO_3$
bildete. Alle die unter den genannten Umständen entstandenen Salze wurden analysirt und mit den schon früher mitgetheilten Analysen übereinstimmend gefunden.

Neutrales abietinsaures Kupfer, $C_{44}H_{62}Cu_2O_5$. — Eine Lösung von Abietinsäure in Aether oder Schwefelkohlenstoff nimmt beim Schütteln reichlich Kupferoxyd oder kohlensaures Kupfer auf.

Beim Vermischen von neutralem abietinsaurem Kalium mit Kupfervitriollösung entsteht ein blaugrüner heller flockiger Niederschlag, der sich wenig in Wasser und Alkohol, aber leicht in Schwefelkohlenstoff und namentlich in Aether mit prachtvoll feurig-grüner Farbe auflöst und daraus durch Abdunsten als grüne Masse erhalten wird. Im Wasserbade blähte sie sich durch die noch darin enthaltenen Aetherreste zu einer schön dunkelgrünen, porös-splitterigen, glänzenden Masse auf.

0,2782 Grm. Substanz gaben 0,0302 Grm. Kupferoxyd

oder

	gefunden	berechnet
Cu	8,67 pC.	8,64 pC.

Vorkommen der Abietinsäure im Pflanzenreiche.

Bei einem Auszuge, den Wiggers *) von meiner Arbeit über diesen Gegenstand machte, sagte er: „Maly nennt das angewandte Harz Colophonium, worunter wir bekanntlich eine durch Schmelzen mehr oder weniger veränderte Harzmasse von Coniferen verstehen“ u. s. w. Diefs ist aber ganz unrichtig, wie noch im Verlaufe dargestellt werden wird.

---

*) Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacie u. s. w. 1862, S. 22.

Einfaches Schmelzen läfst das Colophonium, auch wenn es längere Zeit fortgesetzt wird, fast unverändert; es bräunt sich nur langsam unter Zersetzung eines höchst geringen Theiles. Selbst auf 140 bis 150° durch mehrere Tage erwärmt verliert es nur wenig an Gewicht; unter solchen Umständen kann von einer durch Schmelzen *veränderten* Masse keine Rede sein, da dieses doch nur zur Gewinnung des ätherischen Oeles dienen soll. — Eine andere Frage über die Verschiedenheit des Colophoniums ist seine Abstammung, event. seine Bezugsquelle; das mit dem ich arbeitete war vor drei Jahren und jetzt ganz dasselbe, und ist bei den hiesigen Droguisten seit Jahren das einzig vorhandene. Es wird über Triest bezogen und ist amerikanische Waare. Aus diesem habe ich alle meine Abietinsäure dargestellt, und es ist in der That ein hierzu sehr zweckmäfsiges Material; man gewinnt daraus ohne besondere Vorsicht leicht 80 pC. Säure, die so rein ist, dafs man sie zur Darstellung von Salzen u. s. w. verwenden kann; beim weiteren Umkrystallisiren zur Bildung schönerer Krystalle geht freilich viel verloren.

Da wir die amerikanischen Pinusspecies, die gewöhnlich zur Bereitung des Colophoniums dienen, nicht sicher kennen, so lag es nahe genug, das Harz einheimischer bekannter Abietineenarten zu untersuchen. Zu diesem Behufe habe ich in einem Walde hier bei Gratz das von selbst ausgeflossene Harz von der Rothtanne (Pinus Abies L.) gesammelt. Es waren erhärtete Stücke gröfstentheils älteren Datums, von trübem bis griefsigem Aussehen und jenem eigenthümlich aromatischem Geruche, der nur dem Walde eigen und von dem des gewöhnlichen Terpentinöls ganz verschieden ist. Sie wurden mit Wasser gekocht, so lange als noch Geruch vorhanden war, und nun mit dem vom ätherischen Oel befreiten Harze derselbe Procefs eingeleitet, wie bei der Darstellung der Abietinsäure aus Colophonium, also in heifsem Alkohol

gelöst und mit Wasser ausgefällt. Nach 14 Tagen war das Harz zu einer griefsigen Masse geworden, aus der das Bindemittel durch kalten Alkohol ausgezogen wurde. Das aus dem krystallinischen Rückstande dargestellte Silbersalz hatte alle Eigenschaften des abietinsauren Silbers, und bei der Analyse gaben :

0,3864 Grm. Substanz an Rückstand 0,0952 Grm. Silber,

oder

gefunden	berechnet
24,63 pC. Ag.	24,38 pC. Ag.

Darauf habe ich noch von der Lärche (Pinus Larix L.) das ausgeflossene Harz gesammelt und die gleiche Procedur damit durchgemacht. Auch dieses verhielt sich wie das vorhergehende, und bei der Analyse des Silbersalzes bekam ich 24,58 pC. Silber. Ich hätte nun noch das Harz von der Weifstanne und der Föhre untersuchen können, hätte nicht schon das äufsere Ansehen Garantie genug gegeben, dafs man es hier mit einer den beiden früheren ganz gleichen Harzausschwitzung zu thun hat. Man ist demnach wohlberechtigt, die Abietinsäure als einen für die *Abietineen L. C. Rich.* sehr characteristischen Körper auszusprechen.

Uebergang der Abietinsäure in den Harn.

Ueber die Aufnahme und Veränderung von Harzen in der Blutbahn ist nichts Bestimmtes bekannt. In den physiologisch-chemischen Handbüchern zählt man sie unter jenen Körpern auf, die man weder als solche, noch in Form von Zersetzungsproducten im Harn wieder hat finden können.

Ich habe zu den betreffenden Versuchen die Abietinsäure gewählt als einen Körper, der mir reichlich rein zur Hand war und dessen Eigenschaften ich genau kannte.

Ein paar Angaben über diesen Gegenstand hat schon vor Kurzem *) Prof. Zeissl, so weit diefs am Krankenbette zu untersuchen möglich ist, gemacht.

Als ich Abends etwa $^1/_2$ Grm. Abietinsäure nahm, wurde der Morgenharn, dessen saure Reaction und sonstige Eigenschaften keine Aenderung erlitten hatten, mit Mineralsäuren deutlich trüb; nach 24 Stunden hatten sich Harnsäurekrystalle (scheinbar etwas mehr als gewöhnlich) abgesetzt, ohne dafs sich die Trübung geändert hätte, die aber sogleich verschwand, sowie Alkohol zugesetzt wurde. Beim Kochen blieb der Harn klar.

Wir haben also darin abietinsaures Natron (Kali) gelöst, das auf Säurezusatz die Abietinsäure in der unter diesen Umständen gewöhnlichen Form abscheidet.

Ein Kaninchen bekam Mittags etwa 1 bis $1^1/_2$ Grm. Abietinsäure; der Harn bis zum folgenden Morgen gesammelt war fast klar, schwach alkalisch. Nach dem Filtriren wurden mit demselben folgende Versuche angestellt:

Beim Kochen trübte er sich, bildete Flocken (von phosphorsauren Erden) und wurde nach dem Erkalten wieder klar.

Auf Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure entstand ein weifslich-gelblicher, sich nicht absetzender Niederschlag, oder eine dichte solche Trübung, die auf Alkoholzusatz sogleich verschwand.

Dieser Niederschlag hat grofse Aehnlichkeit mit dem aus dem Harne auf gleiche Weise gefällten Eiweifs. Ich mache hierauf besonders aufmerksam, da der gewöhnliche uroscopische Schlendrian bei Vorhandensein harziger Körper

---

*) Zur Lehre von der Wirksamkeit bals. antiblen. Mittel, medic. Wochenschrift 1863, 7 bis 8.

(z. B. nach Eingabe von Terebinth., Balsam. Copaivae) im Harn nothwendig Eiweifs diagnosticiren mufs. Ein Eiweifsgehalt im Harn ist aber eine so bedeutungsvolle Erscheinung, dafs unter dieser Täuschung möglicherweise klinisches Wissen und therapeutischer Erfolg gleich dadurch geschmälert werden.

Angeblich soll man durch die eine Reaction von concentrirter Salpetersäure im Harn Eiweifsgehalt und Vermehrung oder Verminderung der harnsauren Salze zugleich erkennen können; diefs ist ohne Frage eine Irrlehre, wie man sich leicht überzeugen kann; verläfst man sich aber darauf, kann man bei Anwesenheit der genannten Substanzen auch einen dreifachen Fehler auf einmal begehen.

Wie die Anregung zu diesem Gegenstande so verdanke ich auch die Möglichmachung dieser Versuche meinem verehrten Lehrer Prof. Gottlieb, welcher mich mit allen Mitteln seines Laboratoriums und seinem gütigen Rath jederzeit unterstützte.

Ueber einige Derivate des Naphtylamins;

von *W. H. Perkin* und *A. H. Church* *).

Wir haben 1856 **) Angaben über einige neue Körper gemacht, welche nach ihrer Bildungsweise und den Ergebnissen der Analysen uns sie als Verbindungen betrachten

*) Journal of the Chemical Society [2] I, 207.

**) Quarterly Journal of the Chemical Society IX, 1 (Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1856, 607).

liefsen, in denen Wasserstoff durch Stickoxyd ersetzt sei. Einer dieser Körper wurde dargestellt durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Dinitrobenzol; der andere wurde erhalten durch Behandlung eines Naphtylaminsalzes mit salpetrigsaurem Kalium. Wir haben jetzt den letzteren Körper genauerer Untersuchung unterworfen, und theilen hier die von uns erlangten Resultate mit; wir hoffen, dafs sich uns Gelegenheit biete, auch das Nitrosophenylin einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

In unserer früheren Mittheilung gaben wir an, dafs bei Zusatz von salpetrigsaurem Kalium zu einem Naphtylaminsalz sofort ein röthlich-brauner Niederschlag entsteht, der sich nach dem Waschen und Trocknen in Alkohol zu einer orangerothen Flüssigkeit löst. Diese Lösung hinterläfst, wenn auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, einen dunkelen, das Licht mit grüner metallischer Farbe zurückwerfenden Rückstand. Ein in dieser Weise dargestelltes Präparat ergab uns bei der Analyse Zahlen, die der Formel $\Theta_{10}H_8N_2\Theta$ entsprechen. Wir waren natürlich defshalb der Ansicht, die Bildung dieses Körpers erkläre sich durch die Gleichung :

$$\Theta_{10}H_9N . HCl + KN\Theta_2 = \Theta_{10}[H_8(N\Theta)]N + H_2\Theta + KCl.$$

Aber die spätere Entdeckung des Ninaphtylamins *), welchem genau die Formel zukommt die wir diesem Körper beilegten, veranlafste uns, da wir grofse Mengen Naphtylamin zu unserer Verfügung hatten, die Untersuchung dieses interessanten Körpers wieder aufzunehmen; und die jetzt von uns mitzutheilenden Resultate zeigen, dafs das früher von uns analysirte Präparat, dessen Zusammensetzung wir mit der oben gegebenen Formel in so merkwürdiger Weise übereinstimmend gefunden hatten, doch nicht eine reine chemische Verbindung sondern ein Gemenge von zwei oder mehr Sub-

*) Diese Annalen CXIII, 96. *D. R.*

stanzen war. Da wir kein Kennzeichen für die Reinheit des Präparates hatten und es in einer wesentlich fehlerhaften Weise darstellten, so kann es nicht wundern, dafs wir zu Schlufsfolgerungen kamen, die wir jetzt zu berichtigen haben. Es giebt keine Verbindungen, die in solcher Weise zur Aufstellung widersprechender Formeln und Ansichten Veranlassung gegeben haben, wie die Farbstoffe, die natürlichen sowohl wie die künstlichen, und das sehr frühe Auftreten des sogenannten Nitrosonaphtylins in der Geschichte der Steinkohlentheer-Farbstoffe war eine weitere Ursache dafür, wefshalb seine wahren Beziehungen nicht alsbald entdeckt wurden.

Wir finden, dafs bei Zusatz von salpetrigsaurem Kalium zu der Lösung eines Naphtylaminsalzes immer ein Niederschlag entsteht, aber die Reaction ist doch nicht eine glatt verlaufende, da der Niederschlag keineswegs immer dieselben Eigenschaften zeigt. Manchmal ist er bräunlichroth, manchmal dunkelbraun, und manchmal sieht er wie ein Gemenge von rothen und braunen Theilchen aus.

Wird eine Portion des eben besprochenen dunkelbraunen Niederschlages mit Alkohol gekocht, so löst er sich auf, zeigt aber keine Neigung zu krystallisiren; wird diese Lösung auf ihr halbes Volum eingedampft, so scheiden sich allmälig einige kurze, dunkel-gefärbte Krystalle aus, deren Kanten eingekerbt sind. Wenn hingegen ein hell-bräunlichrother Niederschlag erhalten wurde und dieser mit Alkohol gekocht wird, so scheidet sich bei dem Erkalten der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge schöner orangerother Nadeln aus, die das Licht grün-metallisch reflectiren. Auch die dunkelgefärbten Krystalle, die sich aus der Lösung eines braunen Niederschlages abschieden, werden bei 6- bis 7 maligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol zu eben solchen Nadeln. Präparate, die aus verschiedenartigen Niederschlägen

erhalten waren, ergaben nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol und Trocknen bei 100° C. bei der Analyse (der Stickstoff wurde direct, als Gas, bestimmt) folgende Zahlen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	80,81	80,51	81,00	80,73	80,80	80,69	80,76	81,03
H	5,38	5,50	5,63	5,40	5,36	5,31	5,50	5,25
N	14,02	14,22						

Diese Resultate geben, bei Ausschlufs des unter IV. gefundenen Wasserstoffgehaltes, im Mittel folgende Procentgehalte, die mit den von der Formel $C_{20}H_{15}N_3$ geforderten verglichen sind :

	berechnet	gefunden im Mittel
C_{20}	80,81	80,78
H_{15}	5,05	5,39
N_3	14,14	14,12
	100,00	100,29.

Die vorstehenden Resultate wurden bei den Analysen verschiedenartiger Präparate erhalten. Einige dieser Präparate waren aus offenbar unreinen Niederschlägen dargestellt; einige waren aus einem schwierig zur Krystallisation zu bringenden Product erhalten, welches wir eine Zeit lang als eine Modification der in Rede stehenden Substanz zu betrachten geneigt waren; während andere nach einem verbesserten, gleich nachher zu beschreibenden Verfahren erhalten waren. Von verschiedenen Analysen der nach dem letzterwähnten Verfahren dargestellten Präparate wählen wir die folgenden zur Mittheilung aus; die analysirte Substanz war öfters aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt worden :

	berechnet	gefunden	
C_{20}	80,81	80,88	81,05
H_{15}	5,05	5,24	5,28
N_3	14,14	—	
	100,00.		

Nach diesen Resultaten kommt unzweifelhaft die Formel $C_{20}H_{15}N_3$ dieser Substanz zu, für welche wir die Bezeich-

nung : *Azodinaphtyldiamin* vorschlagen, welche der anscheinenden Constitution derselben entspricht; dafs nämlich diese Substanz resultire aus der Vereinigung von 2 Aeq. Naphtylamin unter Vertretung von 3 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Stickstoff :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_7 \\ N''' \end{matrix}\right\} N \atop \left.\begin{matrix} H \\ \Theta_{10}H_7 \end{matrix}\right\} N = \Theta_{20}H_{15}N_3.$$

Es ist somit klar, dafs der Fehler in dem älteren Verfahren zur Darstellung von Azodinaphtyldiamin in der Anwendung von zweimal so viel salpetriger Säure, als nöthig war, lag. Um dem abzuhelfen, nehmen wir jetzt auf 2 Aeq. chlorwasserstoffsaures Naphtylamin 1 Aeq. salpetrigsaures Kalium und 1 Aeq. Kalihydrat; 1 Aeq. Naphtylamin wird hierbei frei und die Einwirkung geht vor sich gemäfs der Gleichung :

$$2(\Theta_{10}H_9N.HCl) + KHO + KN\Theta_2 = \Theta_{20}H_{15}N_3 + 2KCl + 3H_2\Theta.$$

Dieses neue Darstellungsverfahren giebt ein Product von bemerkenswerther Schönheit und Reinheit, welches durch 1- oder 2 maliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol — in welchem es indessen nur wenig löslich ist — in schönen Krystallen erhalten werden kann.

Wir haben unseren früheren Angaben über die hauptsächlichsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Azodinaphtyldiamins nur wenig hinzuzufügen. Um jedoch die vorliegende Abhandlung vollständiger sein zu lassen, wollen wir diese Angaben hier kurz wiederholen.

Das Azodinaphtyldiamin ist unlöslich in kaltem Wasser; Wasser von 100° theilt es eine gelbliche Färbung mit. Es ist löslich in Alkohol, in Aether und in Benzol, doch nicht in grofser Menge; diese Flüssigkeiten können indessen bei dem Erhitzen bis zum Siedepunkt eine beträchtlich gröfsere Menge lösen. Die meisten Säuren führen die Farbe des in

Lösung befindlichen Azodinaphtyldiamins in ein reiches und tiefes Violett über; durch Zusatz von Alkalien und selbst von Wasser wird die ursprüngliche orangerothe Farbe wieder hergestellt. Mit Vitriolöl bringen die trockenen Krystalle eine dunkelgrüne Färbung hervor, welche bei Zusatz einer Spur Wasser in ein intensives Blau übergeht; bei Gegenwart von mehr Wasser wird die gewöhnliche violette Färbung erhalten. Mit starker Salpetersäure giebt das Azodinaphtyldiamin rasch vorübergehend eine braune Färbung, und löst es sich dann sofort ohne irgend eine Gasentwickelung; die Farbe wird dann bräunlichroth, und bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein brauner Niederschlag. Bei längerem Kochen des Azodinaphtyldiamins mit Aetzkali wird es theilweise wieder zu Naphtylamin umgewandelt.

Das Azodinaphtyldiamin läfst sich beträchtlich erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Bei 135° C. schmilzt es zu einer blutrothen, grün-metallisch glänzenden Flüssigkeit. Läfst man einen Tropfen seiner alkoholischen Lösung auf einem Glasplättchen verdunsten, so erhält man ein schönes Object für die mikroscopische Betrachtung im auffallenden Lichte; die Krystalle sind meistens sternförmig gruppirt.

Einwirkung von Säuren auf Azodinaphtyldiamin. — Die violetten Flüssigkeiten, die man durch Zusatz von Säuren zu einer weingeistigen Lösung von Azodinaphtyldiamin erhält, enthalten salzartige Verbindungen, in welchen wenigstens ein Theil der Säure nur etwas schwach zurückgehalten ist.

Mit Chlorwasserstoffsäure verbindet sich das Azodinaphtyldiamin nach mehreren Verhältnissen. Wird zu einer kalt gesättigten Lösung dieser Base eine kleine Menge wässeriger Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so scheiden sich glänzende goldbraune flache Prismen allmälig ab. Mit Alkohol gewaschen, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und dann über Schwefelsäure neben Kali getrocknet ergaben dieselben 2,81;

2,83; 2,86 pC. Chlorwasserstoff, entsprechend der Formel $(C_{20}H_{15}N_3)_4.HCl$, nach welcher sich 2,97 pC. Chlorwasserstoff berechnen.

Wird zu einer heifsen alkoholischen Lösung von Azodinaphtyldiamin etwa $^1/_{10}$ ihres Volums an starker wässeriger Chlorwasserstoffsäure, die mit einem gleichen Volum Alkohol verdünnt ist, gesetzt, so scheiden sich dann beim Stehen der Flüssigkeit dunkele purpurrothe Krystalle ab. Dieselben ergaben, über Schwefelsäure neben Kali getrocknet, 10,07; 10,68; 10,39 pC. Chlorwasserstoff, entsprechend der Formel $C_{20}H_{15}N_3 . HCl$, nach welcher sich 10,95 pC. Chlorwasserstoff berechnen.

Wird zu einer heifsen alkoholischen Lösung von Azodinaphtyldiamin ein sehr grofser Ueberschufs von concentrirter wässeriger Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so erstarrt das Gemische fast in Folge der Ausscheidung voluminöser Krystalle, die im durchgelassenen Lichte gelbbraun sind und feucht einen grünlichen Glanz zeigen. Von der Mutterlauge befreit, mit starker wässeriger Chlorwasserstoffsäure gewaschen und über Schwefelsäure neben Kali getrocknet, bis ihr Gewicht constant geworden war, ergaben diese Krystalle 19,43 und 19,49 pC. Chlorwasserstoff, entsprechend der Formel $C_{20}H_{15}N_3 . 2\,HCl$, nach welcher sich 19,78 pC. Chlorwasserstoff berechnen.

Die drei eben beschriebenen chlorwasserstoffsauren Salze scheinen ganz bestimmte Verbindungen zu sein. Das zuerst beschriebene, welches 4 Aeq. Base auf 1 Aeq. Säure enthält, löst sich in Alkohol mit einer orangerothen Farbe, die kaum von der der reinen Base unter denselben Umständen zu unterscheiden ist. Das zweite chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{15}N_3 . HCl$, giebt eine carmoisinrothe Lösung; während das dritte Salz, in welchem sich der zweiatomige Character des Azodinaphtyldiamins kund giebt, sich in Alkohol mit der

prächtigen violetten Farbe löst, die für eine mit Säure versetzte Lösung dieser Base characteristisch ist. Versucht man das zweite und das dritte Salz aus Alkohol umzukrystallisiren, so werden sie theilweise unter Bildung des ersten Salzes zersetzt, welches sich dann unter den dunkleren Salzen in der Form sternförmig gruppirter goldbrauner Krystalle zerstreut zeigt. Durch Waschen mit kaltem Wasser, wenn dasselbe nicht lange fortgesetzt wird, werden die chlorwasserstoffsauren Salze nicht zersetzt. Wenn in richtiger Weise dargestellt und getrocknet, bringen sie, auf blaues Lackmuspapier gelegt und hier mit Wasser befeuchtet, keine rothe Färbung hervor. Aber heifses Wasser und alkalische Flüssigkeiten entziehen ihnen einen Theil der Säure. — Bei den Bestimmungen des Chlorwasserstoffgehaltes wurde das abgewogene Salz zuerst vollständig in Alkohol gelöst und dann eine weingeistige Lösung von Natron der Flüssigkeit zugesetzt. Auf Zusatz von Wasser schied sich nun die Base als ein scharlach- oder carmoisinrother Niederschlag vollständig aus; sie wurde abfiltrirt und das Chlor in dem Filtrate wie gewöhnlich bestimmt. Dasselbe Verfahren wurde zu der Analyse des sogleich zu beschreibenden schwefelsauren Salzes in Anwendung gebracht.

Die Versuche, ein Platindoppelsalz darzustellen, haben bis jetzt noch nicht genügende Resultate ergeben.

Wenn Schwefelsäure zu einer kalten gesättigten Lösung von Azodinaphtyldiamin gesetzt wird, so scheidet die violette Lösung bei dem Stehen grünlich-braune, golden-metallisch-glänzende Krystalle aus. Bei Anwendung einer heifsen gesättigten Lösung der Base bildet sich dasselbe schwefelsaure Salz als ein sofort sich ausscheidender krystallinischer Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet, bis das Gewicht constant geworden war, ergab die in der einen Art dargestellte Verbindung 14,7, die in der anderen Art dargestellte

14,31 pC. Schwefelsäure, was der Formel $(C_{20}H_{15}N_3)_2 . H_2SO_4$ gut entspricht, nach welcher sich 14,16 pC. Schwefelsäure berechnen. Dieses schwefelsaure Salz löst sich in Alkohol mit rother Farbe. Es ist wahrscheinlich, dafs das normale schwefelsaure Salz $C_{20}H_{15}N_3 . H_2SO_4$ in Lösung, ähnlich wie die entsprechende chlorwasserstoffsaure Verbindung, violett ist; es glückte nicht, dieses normale Salz zu isoliren.

Bei ein- bis zweitägigem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wird das Azodinaphtyldiamin langsam zersetzt, unter Bildung von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin und einer anscheinend neuen, in Kali löslichen Substanz.

Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Azodinaphtyldiamin. — Das Azodinaphtyldiamin soll, wenn unsere Ansicht über seine Constitution richtig ist, nur 1 Aeq. ersetzbaren Wasserstoff enthalten. Der Versuch hat diefs bestätigt. Wird die trockene fein gepulverte Base mit einem grofsen Ueberschufs von Chlorbenzoyl eine Stunde lang erhitzt, so dafs vollständige Lösung erfolgt, so erfüllt sich die Flüssigkeit beim Erkalten mit glänzenden dunkelrothen Krystallen, die bei nochmaliger Behandlung mit Chlorbenzoyl nicht verändert werden. Sie lassen sich von der Chlorwasserstoffsäure, die bei der Reaction gebildet aber nicht entwickelt wird, und von einem etwaigen Rückstand unverändert gebliebener Substanz durch Behandlung mit Kali und wiederholtes Digeriren mit siedendem wasserfreiem Alkohol, in welchem das neue Product fast unlöslich ist, reinigen. Die Analysen dieses Productes ergaben eine durch die Formel $C_{27}H_{19}ON_3$ ausgedrückte Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
C_{27}	80,79	80,39	81,04
H_{19}	4,74	4,98	4,83
O	3,99	—	
N_3	10,48	10,31	
	100,00.		

Diese Zahlen stimmen fast genau mit den für Azodinaphtyldiamin, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Benzoyl ersetzt ist, sich berechnenden. Die Formel dieser Substanz, des *Benzoyl-Azodinaphtyldiamins*, läfst sich in folgender Weise schreiben :

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C_{10}H_7\\ \quad N'''\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{l}C_7H_5O\\ C_{10}H_7\end{array}\right\}N \; = C_{27}H_{19}ON_3.\end{array}$$

Dieser durch Substitution von Benzoyl an die Stelle von Wasserstoff entstandene Körper zeigt in seinen äufseren Eigenschaften noch einige Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Substanz. Die chemischen Eigenschaften sind jedoch ganz verschieden. Das neue Substitutionsproduct ist eine sehr beständige Substanz, welche, ohne dafs Zersetzung bemerklich wäre, geschmolzen werden kann. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in siedendem Alkohol gerade in genügender Menge, um dieser Flüssigkeit eine gelbe Farbe zu ertheilen. Ein Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure macht diese Färbung röthlich und dunkler, bringt aber nicht die geringste Annäherung an violette Färbung hervor. Benzoyl-Azodinaphtyldiamin löst sich in Schwefelsäure mit intensiver blauer Färbung. Es ist fast unlöslich in Aether, läfst sich aber aus Benzol, in welchem es etwas löslich ist, oder aus Chlorbenzoyl umkrystallisiren. Alkoholische Natron- oder Kalilösung löst es zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, aus welcher sich die Benzoyl-Verbindung durch Zusatz von Wasser wieder unverändert abscheiden läfst; sie bildet dann ein orangegelbes Pulver. Längeres Kochen mit Aetzkalilösung und nachherige Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure bewirkt eine theilweise Zersetzung dieser bemerkenswerth beständigen benzoylirten Base.

Mit anderen Chlorverbindungen von Säureradicalen, wie mit Chloracetyl und Chlorcumyl, werden ähnliche Derivate, wie das mit Chlorbenzoyl erhaltene ist, gebildet.

Wenn eine alkoholische Lösung von Azodinaphtyldiamin mit Chlorwasserstoffsäure gemischt und gekörntes Zinn zugesetzt wird, so verschwindet die Farbe der Flüssigkeit allmälig. Wird das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff beseitigt, so giebt das Filtrat zur Trockne eingedampft das mit besonderen Eigenschaften begabte salzsaure Salz von einer oder mehreren neuen Basen; wir sind mit der Untersuchung dieser Reaction beschäftigt.

Azodinaphtyldiamin löst sich bei dem Mischen mit wasserfreier Citraconsäure zu einer tief-purpurfarbenen Flüssigkeit, welche rasch eine gelb-braune Farbe annimmt. Aus diesem Product läfst sich die überschüssige wasserfreie Citraconsäure durch wiederholtes Waschen mit Wasser entfernen. Der feste Rückstand, welcher saure Eigenschaften besitzt, löst sich in Aetzkali und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. Er giebt bei dem Digeriren mit Alkohol und Chlorwasserstoffsäure Azodinaphtyldiamin. Wir haben diesen Körper noch nicht der Elementaranalyse unterworfen, aber nach seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften ist er unzweifelhaft die Citraconaminsäure der Reihe. Seine Formel wird somit sein:

$$\left.\begin{array}{l} C_{10}H_7 \\ \quad N''' \end{array}\right\} N \qquad \left.\begin{array}{l} \quad N''' \\ C_{10}H_7 \\ \left.\begin{array}{l} C_5H_4O_2 \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right\} N$$

Azodinaphtylcitraconaminsäure.

Ueber die Bohne von Calabar;

von *J. Jobst* und *O. Hesse.*

In Calabar (Ober-Guinea) wird zur Beurtheilung der Verbrecher die Wirkung einer Bohne benutzt, welche, wie Balfour neuerdings zeigte, der Same einer bis dahin unbekannten Leguminose ist, die Balfour mit Bezug auf die eigenthümliche Form der Narbe und die giftigen Eigenschaften der Samen *Physostigma venenosum* nennt. Ihr Vorkommen ist auf die sumpfigen Stellen bei Attarpah und Oldcalabar in Calabar beschränkt, da sie nach Waddell an jedem anderen Orte auf Befehl des Königs von Calabar zerstört wird. Der einzige Vorrath von Samen soll sich in des Königs Verwahrung befinden, so dafs es zur Zeit überhaupt sehr schwer hält, sich etwas davon zu verschaffen.

Wie schon erwähnt, wird nach den Symptomen einer Vergiftung durch fraglichen Samen die Schuld gewisser Angeklagten bemessen. Christison suchte sich von der Wirksamkeit der Bohne zu überzeugen und da er ihren Geschmack dem der gewöhnlichen Gartenbohne gleich fand, während doch den vegetabilischen Giften durchgehends eine gewisse Bitterkeit eigen ist, afs er circa 0,8 Grm. einer solchen Bohne. Schon 15 Minuten nach Genufs des Giftes stellte sich ein leichter Schwindel ein, der sich fortwährend steigerte, während die willkürlichen Muskeln so gelähmt wurden, dafs Christison in grofse Gefahr gerieth. Christison verbindet mit seinen Angaben noch die Bemerkung, dafs dieses Gift wohl geeignet sei, zum Tode verurtheilte Verbrecher auf die mildeste Art aus dem Leben zu befördern, denn die Erscheinungen äufserster Schwäche und Kraftlosigkeit bei fast ungetrübter Geistesthätigkeit, welche nach Aufnahme fraglichen Giftes allmälig zum Tode führen,

sind, wenn auch nicht absolut angenehm, doch auch keinesfalls mit schmerzlichen Gefühlen verbunden.

Neuere Versuche von Harley bestätigen die Giftigkeit der Calabarbohne. Nach Harley reichte ein Stück der Bohne, etwa so grofs wie ein Hirsekorn, hin, um nach einander eine Katze und ein Kaninchen zu tödten.

Weit wichtiger als vorerwähnte Wirkung ist unstreitig die von Robertson entdeckte Wirkung der Bohne auf den Sphincter Iridis und Musculus ciliaris, indem beide dadurch veranlafst werden, sich zusammenzuziehen. Es bietet daher die Bohne von Calabar ein vortreffliches Mittel dar, die Erweiterung der Pupille in Folge von Krankheiten oder ophthalmoscopischen Untersuchungen zu beseitigen oder wenigstens eine vorübergehende Contraction der Muskeln zu veranlassen.

Die Calabarbohne (Gottesurtheilsbohne, Ordeal bean) enthält demnach einen der interessantesten Pflanzenstoffe, dessen Isolirung noch zu bewerkstelligen war.

Schon vor acht Jahren unterwarf Christison die Bohne einer chemischen Untersuchung, nach welcher dieselbe viel Stärkmehl, Legumin und 1,3 pC. fettes unwirksames Oel enthält, während die wirksamen Eigenschaften in einem weingeistigen Extracte concentrirt werden konnten, das 2,7 pC. des Samens betrug und kein Alkaloïd zu enthalten schien. Hanbury erhielt, indem er die zerkleinerte Bohne mit heifsem Alkohol von 0,838 spec. Gewicht extrahirte, 4,5 pC. trockenes Extract, welches mit Wasser abgerieben eine trübe Flüssigkeit bildete, die sich, obwohl wirksam, leicht veränderte. Der Rückstand der Bohne zeigte sich übrigens durch die Behandlung mit kochendem Alkohol seines giftigen Princips noch nicht vollständig beraubt, denn 5 Gran desselben tödteten im Laufe des folgenden Tages eine Maus, während eine Ratte, welche eine viel gröfsere

Quantität Rückstand gefressen hatte, nach etwa 40 Stunden starb.

Bevor wir auf die weitere Untersuchung eingingen, suchten wir festzustellen, welcher Theil der Bohne das Gift enthalte. Wir fanden es nur in den Cotyledonen, auf deren Untersuchung wir uns daher im Folgenden beschränken.

Die geschälten Bohnen wurden gut zerkleinert, mit 80 procentigem kochendem Alkohol extrahirt und die letztere Operation so oft wiederholt, bis der Alkohol bei seiner Verdunstung keinen merklichen Rückstand mehr liefs. Fünf Gramm des getrockneten Bohnenrückstandes einem Kaninchen verfüttert zeigten sich dann wirkungslos.

Die heifse alkoholische Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten und hinterliefs beim Abdampfen einen gelblichen Rückstand, welcher sich in Wasser unter Abscheidung von etwas Oel nicht völlig klar löste. Die ziemlich verdünnte *saure* Lösung fällte man mit Bleizuckerlösung aus, wodurch eine Säure entfernt wurde, die keine auffallende Wirkung auf den Thierkörper besafs, durch Kalkwasser, Chlorcalcium und Silbersalpeter nicht gefällt, durch Eisenchlorid nicht gefärbt wurde, sich in Wasser mit stark saurer Reaction löste und daraus durch essigsaures Blei in weifsen amorphen Flocken fällbar war.

Die vom ersten Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Bleiessig einen unbedeutenden Niederschlag, welcher kein wirksames Princip enthielt. Ammoniak erzeugte in dem Filtrat davon einen weifsen Niederschlag in beträchtlicher Menge, während sich die Flüssigkeit zugleich rosa färbte, daher die Fällung mit Ammoniak unterbrochen und Schwefelwasserstoff zur Abscheidung des Bleies eingeleitet wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit war farblos, wurde jedoch bei ihrer Concentration auf dem Wasserbade bald rosa, dann dunkelroth und lieferte endlich einen amorphen rothen

Rückstand, welcher sich in absolutem Alkohol unter Zurücklassung eines weifsen Gerinnsels mit dunkelrother Farbe löste. Der hierbei erhaltene nicht unbeträchtliche Rückstand erwies sich als *Gummi*, das sich in der grofsen Menge Alkohol aufgelöst hatte, im Extracte concentrirt war und veranlafste, dafs letzterer mit Wasser eine trübe Flüssigkeit lieferte, indem ein Theil des fetten Oeles suspendirt blieb, andererseits diese bei einiger Concentration nicht filtrirt werden konnte.

Die rothe alkoholische Lösung gab bei ihrer Verdunstung einen rothbraunen amorphen Rückstand, bestehend aus dem Acetat eines neuen Alkaloïdes, das wir nach gewöhnlichem Sprachgebrauch *Physostigmin* nennen. Am Einfachsten erhält man es aus dem Extracte in folgender Art.

Das Extract wird in wenig kaltem Wasser gelöst und so viel gebrannte Magnesia hinzugesetzt, bis die saure Reaction verschwunden und eine braune Farbe eingetreten ist, dann bei gelinder Wärme eingedunstet, endlich der (noch feuchte) Rückstand mit weifsem Filtrirpapier aufgenommen und in einem passenden Gefäfs so lange mit Aether geschüttelt, bis die braune Farbe des Papiers fast vollständig verschwunden ist, resp. der Aether an Säuren kein Alkaloïd mehr abgiebt. Die Gesammtmenge des Aethers wird filtrirt und mit einigen Tropfen ganz verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Man erhält so zwei Schichten, wovon die obere farblose ätherische Fette, überhaupt unwirksame Bestandtheile der Bohne gelöst enthält, und eine untere dunkelrothe Schicht, bestehend aus der wässerigen Lösung des schwefelsauren Physostigmins. Die vom Aether mittelst Pipette sorgfältig getrennte Lösung des Physostigminsulfates wird nochmals mit Magnesia gefällt und durch möglichst wenig Aether das Alkaloïd extrahirt, endlich die ätherische Lösung gesondert verdunstet.

So erhält man das Physostigmin als eine bräunlichgelbe amorphe Masse, welche sich anfänglich in öligen Tropfen abscheidet, ziemlich leicht löslich in Ammoniak, Natron, Soda, Aether, Benzin und Alkohol, weniger löslich in kaltem Wasser. Aus der ätherischen Lösung wird das Alkaloïd durch Thierkohle vollständig niedergeschlagen. Die wässerige Lösung besitzt einen schwach brennenden Geschmack, reagirt deutlich alkalisch, giebt mit Zweifach-Jodkalium einen reichlichen kermesfarbenen Niederschlag, mit Eisenchlorid Fällung von Eisenoxydhydrat. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert es stark alkalisch reagirende Dämpfe. Säuren lösen es sehr leicht auf und liefern meist dunkelrothe, selten dunkelblau gefärbte Salzlösungen, welche durch Schwefelwasserstoff mehr oder weniger entfärbt werden.

Von den Salzen wurde das salzsaure, schwefelsaure und essigsaure bis jetzt als rothe amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse erhalten. Das salzsaure Physostigmin gab mit

Gerbsäure : in reichlicher Menge einen röthlich-weifsen, amorphen, flockigen Niederschlag, schwerlöslich in Salzsäure.

Platinchlorid : einen blafsgelben amorphen Niederschlag, leicht löslich in Salzsäure und kochendem Wasser. Ein Ueberschufs von Platinchlorid wirkt leicht verändernd auf das Doppelsalz ein, namentlich bei Siedhitze des Wassers.

Goldchlorid : bläuliche Fällung in reichlicher Menge. Nach kurzer Zeit scheidet sich Gold ab, während sich die Flüssigkeit purpurroth färbt. Schwefelwasserstoff entfärbt dann die Lösung.

Quecksilberchlorid : röthlich-weifsen amorphen Niederschlag, leicht löslich in Salzsäure, unlöslich in Quecksilberchlorid.

Die äufserst geringe Menge Alkaloïd, welche wir aus 21 Bohnen erhielten, gestattete uns nicht, eine Analyse da-

von auszuführen. Vielleicht ist es uns später möglich, die Zusammensetzung des Alkaloïdes zu ermitteln, sobald neue gröfsere Mengen des Rohstoffes zugeführt werden.

Endlich haben wir uns durch Versuche an Kaninchen überzeugt, dafs das Physostigmin der wirksame Bestandtheil der Bohne ist. Zwei Tropfen der wässerigen Lösung des Alkaloïdes in das eine Auge gebracht, bewirkten, dafs die Pupille nach etwa 10 Minuten sich bis auf etwa $^1/_{20}$ der natürlichen Gröfse zusammenzog und in diesem Zustande nahezu eine Stunde verharrte. Nach 5 bis 6 Stunden hatte sie die frühere Gröfse wieder erreicht. Innerlich genommen steht das Physostigmin den giftigsten Cyanverbindungen an Wirkung nicht nach. Einem kräftigen munteren Kaninchen wurde eine frisch bereitete Lösung des salzsauren Alkaloïdes eingegeben, welche vorher mit Ammoniak neutralisirt war. Die Menge des angewandten Alkaloïdes entsprach nahezu der einer Bohne. Fünf Minuten nach Genufs des Giftes fiel das Thier um, blieb *ziemlich bewegungslos* liegen und verschied etwa 25 Minuten später.

Nicht unerwähnt können wir lassen, dafs das Physostigmin selbst auf das Auge des todten Körpers wirkt, wenn der Tod vor nicht zu langer Zeit erfolgt ist. Wir stellten unsere Versuche eine Stunde nach dem Tode des Thieres an. Zwei Tropfen der wässerigen Physostigminlösung brachten wir in das eine Auge eines ohne Anwendung von Gift getödteten Kaninchens, in Folge dessen sich die Pupille bis auf $^1/_4$ (verglichen mit der des anderen Auges) contrahirte und in diesem Zustande blieb. Dagegen fanden wir, dafs in dem Auge des mit Physostigmin vergifteten Thieres keine Contraction sichtbar wurde, während bei einem anderen durch Cyankalium getödteten Kaninchen eine unbedeutende Contraction stattfand, welche aber bald wieder verschwand. Bis jetzt wufste man nur, dafs der galvanische Strom die Muskeln des todten Körpers

erregen könne; die Reizung der erwähnten Augenmuskeln ist eine zweite Thatsache, aus welcher vielleicht die forensische Chemie grofsen Nutzen ziehen kann, sobald nämlich sicher festgestellt ist, dafs bei gewissen Todesarten eine Contraction der Pupille durch Physostigmin statthat, bei anderen nicht.

Die Erledigung dieser Frage müssen wir, da sie unserem Wirkungskreise zu fern liegt, Anderen überlassen. Zugleich bemerken wir noch, dafs es vortheilhafter ist, zu Heilzwecken statt des reinen Alkaloïdes das alkoholische Extract der Bohne zu verwenden, weil das Alkaloïd sowohl für sich als auch mit anderen Säuren als die der Bohne verbunden leicht eine Veränderung erleidet.

Stuttgart, den 16. October 1863.

Ueber ein neu aufgefundenes Meteoreisen;

von *W. Wicke* und *F. Wöhler* *).

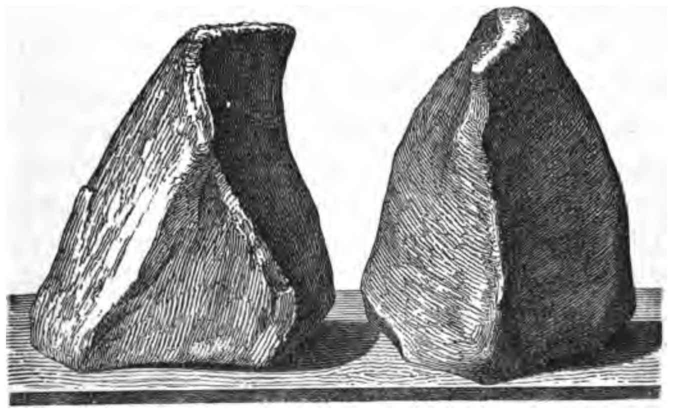
Die Eisenmasse, über die wir die folgende kurze Mittheilung geben, wurde in einem Sandsteinbruch auf dem Bückeberge bei Obernkirchen (Schaumburg) in einer Sandschicht 15 Fufs unter der Oberfläche und 10 Fufs über den Sandsteinbänken gefunden und blieb hier lange Zeit unbeachtet liegen. Sie gelangte nachher in die Hände des Herrn Wiepken, Vorstehers des Museums in Oldenburg, durch den wir die erste Nachricht von diesem merkwürdigen Fund

*) Aus den Nachrichten von der K. Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen, Nr. 20, 1863.

bekamen. Derselbe überschickte uns ein kleines davon abgelöstes Fragment, mit der Anfrage, ob es, wie er vermuthe, Meteoreisen sei. Eine Fläche daran war bereits geätzt und zeigte die dem meisten Meteoreisen so eigenthümlichen Figuren, die nach erneuerter sorgfältigerer Politur und Aetzung mit grofser Schönheit zum Vorschein kamen und nicht den geringsten Zweifel an dem kosmischen Ursprunge dieser Masse liefsen.

Obgleich Hr. Wiepken nicht selbst im Besitze derselben ist, so hatte er doch die Gefälligkeit, bei dem eigentlichen Besitzer und Finder die Erlaubnifs zu erwirken, sie uns zur Ansicht und Beschreibung hierher schicken zu dürfen. An einen Ankauf war nicht zu denken, da für die Masse von anderer Seite schon über 800 Thaler geboten waren.

Dieses Eisen wiegt fast 82 Pfund. Es hat ungefähr die Form einer unregelmäfsigen vierseitigen Pyramide. An dem der Basis entgegengesetzten Ende geht es in einen schmalen Kamm oder Grath aus. Die beistehenden Figuren zeigen es von zwei verschiedenen Seiten, ungefähr in $^1/_6$ der natürlichen Gröfse.



Die Masse ist noch ganz intact, bis auf das kleine, 18 Gramm schwere Stückchen, welches an dem Ende des

Kammes abgeschnitten wurde und an dem auch ein blätteriger Bruch zu erkennen ist. Ihre Oberfläche ist stark in braunes und schwarzes Eisenoxydhydrat verwandelt, zum Zeichen, dafs diese Masse schon vor Jahrhunderten gefallen sein mufs. Auf allen Seiten schwitzen aus denselben Tropfen von Eisenchlorür aus, hier und da aber auch tief grüne Tropfen von Nickelchlorür, die an der Luft grün bleiben.

Die beistehende Figur zeigt in sehr getreuer Abbildung die geätzte Fläche des kleinen Stücks in natürlicher Gröfse.



Der längliche dunkel gehaltene Körper darin ist Schwefeleisen, dessen andere Hälfte man auf der entsprechenden Schnittfläche der ganzen Masse wahrnimmt. Die beiden neben einander liegenden schwarzen Punkte sind ohne Metallglanz, sie scheinen Chromeisenstein zu sein, wie sich denn auch bei der Analyse deutlich eine Spur Chrom zeigte. In einer gewissen Richtung zeigt die Fläche im Sonnenschein stark glänzende parallele Linien. Ganz dieselben, durch ihre Feinheit ausgezeichneten Figuren zeigt eine kleine angeschliffene und geätzte Fläche auf der entgegengesetzten Basis der Masse.

Dieses Eisen ist ganz passiv; nach tagelanger Berührung reducirt es kein Kupfer aus dessen Salzen. Sein specifisches Gewicht ist ungewöhnlich klein, es ist nur 7,12. Das 2,9 Grm. schwere Stückchen, welches zur Bestimmung gedient hatte, wurde zur Analyse verwendet. Es löste sich,

wiewohl nur sehr langsam, ohne allen Rückstand in Salzsäure auf. Die Analyse gab :

Eisen	90,95
Nickel (mit Kobalt)	8,01
Phosphor	0,64
	99,60.

Acetonitrilbromür;

von *Engler*,

Assistent am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

Erwärmt man ungefähr 1 Gewichtstheil Acetonitril mit 3 Gewichtstheilen Brom in zugeschmolzenen Röhren während mehrerer Tage im Wasserbade, so bilden sich nur geringe Mengen von Bromwasserstoffsäure, dagegen ist das Hauptproduct Acetonitrilbromür $N\{C^2H^3.Br^2$. Dasselbe bildet eine gelbliche, krystallinische, an der Luft rauchende und zerfliefsende Masse. Bei vorsichtigem Erwärmen sublimirt der Körper bei 65°, bei raschem Erwärmen zerfällt derselbe unter Ausscheidung von Kohle und Bildung einer über 100° siedenden Flüssigkeit.

Die Analyse ergab :

0,3260 Grm. Substanz gaben 0,1473 Kohlensäure und 0,0498 Wasser.
0,4216 „ „ „ 0,1863 Kohlensäure.
0,3005 „ „ „ 0,5630 Bromsilber.

Die Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalkes ergab :

Angewandte Substanz = 0,3494 Grm.
Titer der Schwefelsäure 1 Cubikcentimeter = 0,0427 Grm. SO^3.
Vorgeschlagene Schwefelsäure = 20 Cubikcentimeter.
Nach beendigter Verbrennung : 18,35 „
Es wurden also neutralisirt 1,65 „
Schwefelsäure, welche 0,02465 Grm. = 7,05 pC. Stickstoff entsprechen.

	berechnet		gefunden
C^2	24	11,94	12,26 u. 12,08
H^3	3	1,49	1,69
N	14	6,96	7,05
Br^2	160	79,60	79,70.

Ich bin mit der näheren Untersuchung dieses Körpers beschäftigt und eben so mit dem Studium des Verhaltens anderer Nitrile gegenüber von Brom.

Carlsruhe, October 1863.

Ueber den aus Aceton bei Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand entstehenden Alkohol.

Friedel*) hatte durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, nämlich von Wasser und Natriumamalgam, auf Aceton eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Propylalkohols erhalten, welche der Bildung von Aetherarten fähig ist; er sprach aus, dafs er, bevor er diesen aus dem Aceton abgeleiteten Alkohol mit dem Propylalkohol, welcher wirklich mit dem gewöhnlichen Alkohol homolog ist, für identisch erkläre, dieses Product noch tiefer eingehender Untersuchung zu unterwerfen gedenke. — Kolbe**) hat — gestützt auf seine früher ***) dargelegten Ansichten, welche ihn die Existenz von Verbindungen voraussehen liefsen, die mit den normalen Alkoholen isomer sind, durch Oxydationsmittel aber nicht wie die letzteren in Aldehyde und Säuren

*) Diese Annalen CXXIV, 324.

**) Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie 1862, 687.

***) Diese Annalen CXIII, 307 f.

übergeführt werden können sondern hierbei ein Aceton als Oxydationsproduct entstehen lassen — es als sehr unwahrscheinlich betrachtet, dafs jene von Friedel erhaltene Verbindung mit dem wahren Propylalkohol identisch sei, dieselbe vielmehr als eine damit isomere Substanz betrachtet, die seinen Ansichten nach als Oxydationsproduct Aceton ergeben werde; er überliefs es Friedel, das Verhalten der in Rede stehenden Verbindung gegen Oxydationsmittel zu untersuchen. — Friedel *) hat seitdem Versuche mitgetheilt, nach welchen die fragliche Verbindung bei der Einwirkung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirklich zu Aceton umgewandelt wird.

Ueber die Oxydation der Alkohole;

von *M. Berthelot* **).

Berthelot hat einige neue Versuche zum Zweck der Vergleichung der durch Synthese erhaltenen ***) mit den durch Gährung gebildeten Alkoholen angestellt. — Zwischen dem gewöhnlichen Alkohol und dem aus ölbildendem Gas dargestellten war kein Unterschied aufzufinden, weder in den physikalischen noch in den chemischen Eigenschaften derselben, noch in den Eigenschaften ihrer Aether; genau dieselbe Krystallform wurde nachgewiesen für den äthylschwefelsauren Baryt, mochte derselbe mit gewöhnlichem Alkohol oder mit solchem, der aus ölbildendem Gas gebildet

*) Bulletin de la société chimique de Paris et Répertoire de chimie pure V, 247.

**) Im Auszug aus Compt. rend. LVII, 797.

***) Diese Annalen XCIV, 78.

war, dargestellt sein. Diesen früher schon angestellten Versuchen hat Berthelot jetzt noch solche bezüglich der Oxydation zugefügt, welche gleichfalls die Identität des durch Synthese aus ölbildendem Gas dargestellten mit dem durch Gährung entstandenen Alkohol bestätigten : der erstere giebt wie der letztere bei der Einwirkung von Chromsäure gewöhnliches Aldehyd und Essigsäure. — Der aus Propylengas dargestellte Propylalkohol zeigt hingegen auch bezüglich der Oxydation Verschiedenheit von dem durch Gährung entstandenen Propylalkohol; der erstere giebt, wie der aus Aceton bei Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand entstandene Alkohol, bei der Behandlung mit Chromsäure, die auf ihn äufserst energisch einwirkt, viel Aceton und eine Säure, die noch nicht in einer zu genauerer Untersuchung hinreichenden Menge erhalten wurde.

Ueber die directe Umwandlung von Jodallyl zu Jodpropyl;

von *M. Simpson* *).

Das Jodallyl vereinigt sich bekanntlich direct mit 2 Aeq. Quecksilber zu einer ganz bestimmten krystallinischen Verbindung. Wäre es möglich, das Jodallyl ebenso sich mit 2 Aeq. Wasserstoff vereinigen zu lassen und auf diese Art einen directen Uebergang von der Allyl- zu der Propylreihe zu eröffnen? *Indirect* ist diese Umwandlung schon durch Berthelot bewirkt worden, durch Dazwischenkunft des Propylengases.

Um über die eben erwähnte Frage zu entscheiden, liefs ich Jodwasserstoffgas auf Jodallyl einwirken. Bei dem Ein-

*) Proceedings of the London Royal Society XII, 533.

leiten des Jodwasserstoffgases in das Jodallyl erhitzte sich das letztere stark und färbte es sich schwarz in Folge der Ausscheidung einer grofsen Menge Jod. Sobald das Gas von der Flüssigkeit nicht mehr absorbirt wurde, liefs ich die letztere erkalten und filtrirte sie dann durch Asbest. Sie wurde nun durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali entfärbt, mittelst Chlorcalcium entwässert und destillirt. Fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 90 und 95° C. über. Die zwischen 92 und 94° übergehende Portion sammelte ich besonders auf und unterwarf sie der Analyse; sie ergab 21,29 pC. C und 4,16 pC. H, der Formel C_6H_7J des Jodpropyls entsprechend, nach welcher sich 21,18 pC. C und 4,11 pC. H berechnen. Das spec. Gewicht der erhaltenen Jodverbindung ist 1,73 bei 0°.

Um mich davon zu überzeugen, dafs diese Verbindung wirklich ein Aether des Propylalkohols sei, versuchte ich, diesen Alkohol daraus darzustellen. Diefs gelang mir in folgender Weise : Etwa 60 Grm. der Jodverbindung wurden zu einer äquivalenten Menge oxalsauren Silbers in einen in Wasser gestellten Kolben gegeben. Das Gemische wurde durch die lebhaft vor sich gehende Einwirkung stark erhitzt und die letztere war bald vollständig. Die Masse wurde dann mit Aether digerirt. Bei dem Destilliren der ätherischen Lösung bemerkte ich, dafs sofort nach dem Uebergehen des Aethers das Thermometer rasch auf 186° stieg, und dafs die ganze Menge der Flüssigkeit, die vorher in dem Aether aufgelöst gewesen war, zwischen 186 und 197° C. überdestillirte. Diese Flüssigkeit war ohne Zweifel oxalsaures Propyl. Mit festem Aetzkali in einer Retorte erhitzt gab sie ein flüchtiges Destillat, welches ich mittelst Chlorcalcium entwässerte und zum Zweck der vollständigen Befreiung von Wasser mit einem kleinen Stückchen Natrium behandelte. Als dann die Flüssigkeit nochmals destillirt wurde, ging sie vollständig zwischen 83 und 88° C. über. Die zwischen 85 und 88° übergehende Portion gab bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des Propylalkohols entsprechen; gefunden wurden 59,21 pC. C und 13,47 pC. H, während sich nach der Formel $C_6H_8O_2$ 60,00 pC. C und 13,33 pC. H berechnen. Endlich konnte ich aus dieser Flüssigkeit durch Behandlung mit Jod und Phosphor wieder Jodpropyl darstellen.

Es ist diefs ein rasch zum Ziele führendes Verfahren, Propylalkohol darzustellen, wenn man keine gröfsere Menge desselben braucht.

Ausgegeben am 8. Januar 1864.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIX. Bandes zweites Heft.

Ueber eine neue Klasse organischer Stickstoffverbindungen;

von Prof. Dr. *Adolph Strecker*.

Zur Einführung des Stickstoffs in organische Verbindungen sind bis jetzt dreierlei Methoden bekannt, nämlich : 1) durch Behandlung mit Salpetersäure (NO_6H); 2) durch Einwirkung von Ammoniak (NH_3); 3) durch Einführung von Cyan (C_2N).

Die auf diese Weise erhaltenen Stickstoffverbindungen sind in ihren Haupteigenschaften wesentlich von einander verschieden und tragen noch (wenigstens die nach den beiden ersten Methoden dargestellten) das Gepräge ihrer Erzeugung in mehr oder weniger hervortretender Weise. Die durch Einwirkung von Salpetersäure entstandenen Stickstoffverbindungen verpuffen beim Erhitzen mit Alkalien, wie eine Mischung von Salpeter mit organischer Substanz; die aus Ammoniak entstandenen Stickstoffverbindungen vereinigen sich meistens wie das Ammoniak mit Säuren und geben beim Schmelzen mit Kalihydrat in der Regel wieder Ammoniak aus.

In Betreff der quantitativen Verhältnisse der durch die Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Stickstoffverbindungen, welche als *Nitroverbindungen* bezeichnet werden, haben die Versuche ergeben, dafs ihre Zusammensetzung durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt werden kann :

$$A + nNO_6H - 2nHO = A + nNO_4 - nH$$

worin A irgend einen organischen Körper bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 sein kann.

Während Berzelius früher in den Nitroverbindungen NO_3 in Verbindung mit einem organischen Oxyd annahm, sind jetzt die Chemiker ziemlich allgemein der Ansicht, dafs sie *Substitutionsproducte* seien, in welchen NO_4 dieselbe Stelle einnehme, wie H in dem ursprünglichen Körper.

Insofern die organischen Körper Wasserstoff von verschiedenen Functionen enthalten, nämlich solchen, der sich entweder durch Metalle und Säureradicale vertreten läfst, sowie andererseits solchen, bei dem diefs nicht der Fall ist, und welchen man häufig als Bestandtheil des Radicals annimmt, kann die Frage entstehen, welche von diesen zweierlei Wasserstoffatomen durch NO_4 in den Nitroverbindungen vertreten sei.

Betrachtet man zunächst die organischen Säuren, deren Molecül ein oder mehrere durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält, so hat die Erfahrung gelehrt, dafs in ihren Nitrosubstitutionsproducten die Anzahl jener Wasserstoffatome keine Veränderuug erlitten hat. Die *Benzoësäure* $C_{14}H_6O_4$ enthält, wie die *Nitrobenzoësäure* $C_{14}H_5(NO_4)O_4$ und die *Binitrobenzoësäure* $C_{14}H_4(NO_4)_2O_4$, nur 1 Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff; die *Salicylsäure* $C_{14}H_6O_6$ und die *Nitrosalicylsäure* $C_{14}H_5(NO_4)O_6$ enthalten beide 2 At. Metall-Wasserstoff.

Durch Behandlung mit Basen läfst sich daher diesen Nitroproducten der in ihnen enthaltene Rest der Salpeter-

säure nicht entziehen. Wir nehmen daher an, dafs in diesen Nitrokörpern der Wasserstoff des *Säureradicals* durch NO_4 vertreten sei.

Anders verhält es sich mit den Verbindungen der Alkohole mit Salpetersäure. Die durch Vereinigung von Weingeist mit Salpetersäure entstehende Verbindung (der sogenannte Salpetersäure-Aether), deren chemische Formel, $C_4H_5(NO_4)O_2$, sich von der des Weingeistes $C_4H_6O_2$ in derselben Weise ableitet, wie die Formel der Nitrobenzoësäure von der der Benzoësäure, enthält keinen durch Metalle oder Säureradicale vertretbaren Wasserstoff mehr, wie diefs bei dem Weingeist der Fall ist, und durch Behandlung mit Basen läfst sich dem Salpetersäure-Aether die Salpetersäure wieder entziehen, wodurch er im Weingeist wieder zurückverwandelt wird. Wir müssen daher letztere Klasse von Verbindungen, welche wir als *salpetersaure* bezeichnen können, weil in ihnen der aufserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff durch das Salpetersäureradical vertreten ist, von der ersteren, denen wir den Namen *Nitroverbindungen* geben, unterscheiden.

Aufser den Säuren und Alkoholen vereinigen sich aber noch viele andere Körper, genau in derselben Weise wie diese, mit Salpetersäure, und es ist die Frage, ob die dadurch entstehenden Verbindungen zu ersterer oder zu letzterer Klasse zu rechnen seien.

So geben die Kohlenwasserstoffe, wie das *Benzol* $C_{12}H_6$, mit Salpetersäure die Verbindungen *Nitrobenzol* $C_{12}H_5(NO_4)$ und *Binitrobenzol* $C_{12}H_4(NO_4)_2$, bei welchen die Chemiker verschiedener Ansicht sind, ob der Wasserstoff des Radicals oder der aufserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff durch NO_4 ersetzt worden sei. Beide Verbindungen scheiden bei der Behandlung mit Kali keine Salpetersäure ab und der ursprüngliche Kohlenwasserstoff läfst sich aus ihnen nicht

wieder darstellen, wonach sie der ersten Klasse angehörig erscheinen. Was endlich die durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Zuckerarten, Stärkmehl, Cellulose, Mannit und ähnliche Körper entstehenden sogenannten Nitroverbindungen betrifft, so scheint es, dafs sie den salpetersauren Aetherarten zu vergleichen sind, insofern durch Alkalien wenigstens ein Theil der Salpetersäure wieder davon getrennt werden kann, und durch andere Einwirkungen, namentlich durch Reductionsmittel, die ursprünglichen Körper wieder erhalten werden können.

Diejenigen Nitroverbindungen, von welchen wir im Vorhergehenden angeführt haben, dafs sie den Rest der Salpetersäure (NO_4) als einen Bestandtheil des Radicals enthalten, lassen sich bis jetzt nicht wieder in die Mutterstoffe, aus denen sie entstanden sind, zurückführen, während wir in den analogen Chlor-, Brom- oder Jodsubstitutionsproducten diese Halogene wieder durch Wasserstoff ersetzen können, wodurch eine Rückverwandlung erfolgt. Besonders leicht geschieht diefs durch Einwirkung von Natriumamalgam in wässeriger oder weingeistiger Lösung, oder allgemein durch Wasserstoff in statu nascenti, wodurch z. B. die Trichloressigsäure schon vor längerer Zeit durch Kolbe und Melsens wieder in Essigsäure übergeführt wurde.

Die Einwirkung des Wasserstoffs in statu nascenti auf Nitroverbindungen ist zwar auch schon von vielen Chemikern untersucht worden, namentlich von Zinin, Hofmann, Béchamp u. A. Es hat sich hierbei ergeben, dafs im Allgemeinen 4 Aeq. Sauerstoff der Nitroverbindung entzogen, während gleichzeitig 2 Aeq. Wasserstoff aufgenommen werden. Es läfst sich mithin annehmen, dafs NO_4 in NH_2 (Amid) übergeführt wurde. Die hierdurch aus den mononitrirten einatomigen Säuren entstehenden Producte, welche gewöhnlich als *Amidosäuren* bezeichnet werden, sind besonders

dadurch ausgezeichnet, dafs sie sowohl den Character der Säuren als auch den des Ammoniaks zeigen; sie enthalten daher noch den durch Metalle vertretbaren Wasserstoff der Nitrosäure, während sie sich zugleich wie ein durch schwache Säureradicale oder durch Alkoholradicale substituirtes Ammoniak verhalten.

Zu diesen Reductionen der Nitroverbindungen hat man bisher sich hauptsächlich des Schwefelwasserstoffs (besonders bei Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien), der Eisenoxydulsalze oder des metallischen Eisens in Berührung mit Essigsäure, sowie des Zinks entweder bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien bedient. Alle diese Reductionsmittel ergeben dieselbe oben angeführte Veränderung der Nitroverbindungen.

Es war nun fraglich, ob das Natrium, welches mit so grofser Energie reducirend wirkt, sich in ähnlicher Weise verhalten würde. — Die Versuche, welche ich damit anstellte und im Folgenden beschreiben werde, ergaben ein wesentlich von dem der übrigen Reductionsmittel verschiedenes Resultat und führten zur Entdeckung einer neuen Klasse organischer Stickstoffverbindungen.

Azobenzoësäure.

Ich habe zunächst die Nitrobenzoësäure in dieser Hinsicht untersucht, da sie mit am Leichtesten im reinen Zustande erhalten werden kann. Benzoësäure wurde nach dem Verfahren von Gerland *) durch Erwärmen mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpeter in Nitrobenzoësäure verwandelt und diese, nach dem Auswaschen mit Wasser, in Natronsalz übergeführt, welches durch wiederholte Krystallisation aus Wasser ganz rein dargestellt wurde.

---

*) Diese Annalen XCI, 186.

Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung von nitrobenzoësaurem Natron mit Natriumamalgam, so entweicht keine Spur von Wasserstoff; die Lösung erwärmt sich lebhaft, so dafs man bei Anwendung gröfserer Mengen von aufsen abkühlen mufs, um eine zu starke Erhitzung, wodurch ein Ueberkochen stattfinden könnte, zu vermeiden. Die Flüssigkeit färbt sich dabei vorübergehend dunkelgelb, ohne jedoch braun zu werden, und nimmt nach beendigter Einwirkung eine orangegelbe Färbung an. Es wird hierbei keine Spur von Ammoniak frei. War die Lösung concentrirt, so scheidet sich eine undeutlich krystallisirte flockige Masse ab, die auf Zusatz von mehr Wasser sich löst.

Versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, so entsteht ein voluminöser hellgelber schleimiger Niederschlag, der, wenn die Fällung kochend vorgenommen und Weingeist zugesetzt wird, eine feinpulverige Beschaffenheit annimmt und auf dem Filter gesammelt leichter mit Wasser ausgewaschen werden kann.

Den so erhaltenen Körper, welcher eine stickstoffhaltige schwache organische Säure darstellt, bezeichne ich als *Azobenzoësäure*.

Die Säure bildet im trockenen Zustande ein feines hellgelbes unkrystallinisches Pulver. Sie verliert weder bei 100°, noch bei 170° an Gewicht, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich dabei unter Ausstofsen eines gelben Rauches, wobei viel Kohle hinterbleibt. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie sehr wenig löslich, so dafs man sie aus diesen Flüssigkeiten nicht umkrystallisiren kann. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und wird durch Zusatz von Wasser unverändert wieder gefällt. Beim Erwärmen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein wird sie nur langsam unter Entwickelung eines chinonartigen Geruchs angegriffen.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Säure, die theils mit chromsaurem Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas unter Vorlage von metallischem Kupfer ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kohlenstoff	60,2	60,5	59,8	60,0	60,7	60,1	60,2	60,6	—
Wasserstoff	3,8	3,9	4,0	4,1	3,9	3,8	3,7	3,9	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	10,1

Berechnet man diese Resultate in Aequivalenten, so stimmt damit zunächst die Formel $C_{28}H_{11}N_2O_9$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden im Mittel
C_{28}	168	60,22	60,26
H_{11}	11	3,94	3,90
N_2	28	10,04	10,10
O_9	72	25,80	25,74
	279	100,00	100,00.

Insofern es jetzt als erwiesen angesehen werden kann, dafs das Molecül der organischen Stoffe stets eine gerade Anzahl von Sauerstoffäquivalenten enthält, müfste man entweder obige Formel verdoppeln, wenn sie die Moleculargröfse der Verbindung bezeichnen soll; oder man müfste darin 1 Aeq. Wasser annehmen, welches in der Art des Krystallwassers darin vorhanden wäre. Nach ersterer Annahme würde die Formel der Azobenzoësäure $C_{56}H_{22}N_4O_{18}$ werden, so dafs bei ihrer Bildung 4 Molecüle Benzoësäure zu einem einzigen sich vereinigen würden. Die Analyse verschiedener Verbindungen der Azobenzoësaure macht dagegen die zweite Annahme wahrscheinlicher, dafs die Formel der analysirten Säure $C_{28}H_{10}N_2O_8 + HO$ ist, und wir gelangen somit für die trockene Säure zu dem einfachsten Ausdruck :

$$C_{14}H_5NO_4.$$

Die Entstehung dieser Säure aus der Nitrobenzoësäure erklärt sich nun einfach durch folgende Gleichung :

$$C_{14}H_5(NO_4)O_4 + 4\,Na = C_{14}H_5NO_4 + 4\,NaO$$

Nitrobenzoësäure — Azobenzoësäure.

Es sind mithin der Nitrobenzoësäure 4 Aeq. Sauerstoff ohne Ersatz entzogen worden.

In Ammoniak, caustischen und kohlensauren Alkalien löst sich die Säure mit citrongelber Farbe auf; die ammoniakalische Lösung verliert beim Abdampfen im Wasserbad einen Theil des Ammoniaks und hinterläfst einen gelben, in Wasser nicht mehr löslichen Rückstand, der noch Ammoniak enthält und daher ein saures Ammoniaksalz ist.

In concentrirten Lösungen von Kalihydrat oder kohlensaurem Natron sind die Alkalisalze der Azobenzoësäure nicht löslich, wefshalb, wie früher angegeben wurde, bei der Behandlung *einer concentrirten Lösung* von nitrobenzoësaurem Natron mit Natriumamalgam ein flockig-krystallinischer in Wasser löslicher Niederschlag sich bildet, welcher aus azobenzoësaurem Natron besteht.

Azobenzoësaurer Baryt. — Die Lösung der Azobenzoësäure in Ammoniak giebt, mit Chlorbaryum versetzt, einen gelben Niederschlag. Fällt man die Lösung kochend, so scheidet sich ein citrongelber bis orangegelber körniger Niederschlag ab, der unter dem Mikroscop betrachtet in rhombischen Blättchen krystallisirt erscheint. In Wasser sowie in Weingeist ist er fast ganz unlöslich.

Das lufttrockene Barytsalz verliert bei 100° einen Theil seines Krystallwassers; bei weiterem Erhitzen auf 130 bis 140° tritt ein neuer Gewichtsverlust ein. Das bei dieser Temperatur getrocknete Barytsalz nimmt beim Stehen an der Luft im Laufe einiger Stunden wieder um 4 bis 5 pC. an Gewicht zu.

Beim Erhitzen über freiem Feuer zersetzt sich das Barytsalz, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung von kohlensaurem Baryt, der sich nur sehr schwierig weifs brennen läfst.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Barytsalzes führte zur Formel :

$$C_{14}H_5NO_5Ba \text{ oder } BaO . C_{14}H_4NO_3 + HO$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	14 Aeq.	84	39,7	39,5	40,0
Wasserstoff	5 „	5	2,4	2,5	2,4
Stickstoff	1 „	14	6,6	—	—
Sauerstoff	5 „	40	18,9	—	—
Baryum	1 „	68,5	32,4	32,3	32,1
		211,5	100,0.		

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° 14,6 bis 14,7 pC. Wasser, entsprechend 4 Aeq. Wasser (berechnet 14,5 pC.), so dafs die Formel des krystallisirten Salzes :

$$BaO . C_{14}H_4NO_3 + 5 HO$$

geschrieben werden kann.

Das bei 100° getrocknete Salz ist noch nicht wasserfrei; beim Erhitzen auf 140° verlor es noch 1,8 pC. Wasser, welches etwa der Hälfte des darin angenommenen Wassergehaltes entspricht; es gelang mir nicht, ohne Zersetzung den Rest des Wassers zu entfernen. Das bei 140° getrocknete Salz entspricht also der Formel :

$$2 (BaO . C_{14}H_4NO_3) + HO$$

womit auch die Resultate der Analyse übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden		
Kohlenstoff	40,6	40,3	—	—
Wasserstoff	2,2	2,4	—	—
Baryum	33,1	33,1	33,2	32,9

Azobenzoësaurer Kalk. — Eine Auflösung von Azobenzoësäure in Ammoniak verhält sich gegen Chlorcalcium wie gegen Chlorbaryum; durch Vermischen beider in der Wärme erhält man einen citrongelben krystallinischen Niederschlag, der selbst in kochendem Wasser kaum löslich ist.

In dem bei 140° getrockneten Kalksalz fand ich 17,6 pC. Kalk. Der Formel $CaO . C_{14}H_4NO_3$ entspricht ein Gehalt von 18,2 pC. Kalk. Nimmt man darin, wie in dem Barytsalz, noch $^1/_2$ Aeq. Wasser an, so stimmt der hiernach berechnete Kalkgehalt, 17,7 pC., noch genauer mit dem gefundenen überein.

Azobenzoësaures Silberoxyd. — Eine Auflösung des Ammoniaksalzes der Säure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichweifsen amorphen, etwas gallertartigen Niederschlag; fällt man kochendheifs, so ist der Niederschlag hellgelb, pulveriger und leichter auszuwaschen. In Wasser ist das Salz ganz unlöslich, in Ammoniak löst es sich leicht, ohne beim Erwärmen die geringste Schwärzung zu erleiden. Es verliert bei 100 bis 140° nicht an Gewicht, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich unter schwacher Verpuffung.

Die Analyse führte zur Formel :

$$C_{14}H_4AgNO_4 = AgO . C_{14}H_4NO_3.$$

Die hiernach berechnete Zusammensetzung vergleicht sich mit der gefundenen in folgender Weise :

		Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	14 Aeq.	84	34,7	34,8	34,6
Wasserstoff	4 „	4	1,7	1,9	2,0
Stickstoff	1 „	14	5,8	—	—
Sauerstoff	4 „	32	13,2	—	—
Silber	1 „	108	44,6	44,4	—
		242	100,0.		

Die übrigen Salze der schweren Metalle, welche durch doppelte Zersetzung mit den Alkalisalzen in Gestalt amorpher Niederschläge erhalten werden, habe ich nicht näher untersucht, da sie kein besonderes Interesse darbieten und durch die Analyse der vorhergehenden Salze die Formel der Säure unzweifelhaft festgestellt ist.

Azobenzoëäther. — Ich habe nicht versucht, die Säure direct zu ätherificiren, da sie in Alkohol sehr wenig löslich ist; die Darstellung des Azobenzoëäthers gelingt aber leicht durch Reduction des Nitrobenzoëäthers in alkoholischer Lösung mittelst Natriumamalgam. Die leichte Zersetzbarkeit der Aetherarten durch caustisches Natron bedingt die Anwendung schwach saurer Lösungen, und ich habe daher die weingeistige Lösung des Nitrobenzoëäthers mit Essigsäure angesäuert, und sie in dem Maſse, als diese Säure durch das entstehende Natron gesättigt wurde, von Zeit zu Zeit mit Essigsäure versetzt. Das Natriumamalgam verschwindet hierbei rasch, ohne Wasserstoff zu entwickeln, und die farblose Lösung nimmt eine hellgelbe Färbung an, während sie, wenn eine alkalische Reaction eintritt, bald eine schmutzig-braune Farbe zeigt.

Nach beendigter Zersetzung wird durch Zusatz von Wasser der Azobenzoëäther ausgefällt, der Niederschlag mit wässerigem Ammoniak gewaschen und hierauf aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Der Azobenzoëäther wird hierbei in langen, prächtig goldgelben, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Er schmilzt wenige Grade unter dem Siedepunkt des Wassers und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Er ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern hinterläſst bei dem Erhitzen einen verkohlten Rückstand, während braune Oeltropfen überdestilliren. In Wasser ist er unlöslich, in Weingeist und in Aether löst er sich leicht, namentlich in der Wärme. Weingeistiges Kali zersetzt ihn leicht unter Bildung von azobenzoësaurem Kali.

Die Analyse desselben führte zur Formel :

$$C_{18}H_9NO_4 = C_4H_5O \, . \, C_{14}H_4NO_3.$$

Sie ergab nämlich :

		Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	18 Aeq.	108	66,3	66,4	66,9
Wasserstoff	9 „	9	5,5	5,7	5,6
Stickstoff	1 „	14	8,6	8,7	—
Sauerstoff	4 „	32	19,6	—	—
		163	100,0.		

Durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak auf 100° in zugeschmolzenen Röhren wird der Aether langsam zersetzt und es bilden sich in Weingeist schwer lösliche gelbliche Blättchen, wahrscheinlich das Amid der Azobenzoësäure, die jedoch nicht genauer untersucht wurden.

Aehnliche Krystalle erhielt ich bei der Behandlung des *Nitrobenzamids* in weingeistiger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung mit Natriumamalgam, in geringer Menge. Hierbei entstehen aber grofsentheils auch leicht lösliche Producte, die sich von dem beigemengten essigsauren Natron nicht leicht trennen liefsen, wefshalb ich ihre Untersuchung vorläufig unterlassen habe.

Die Azobenzoësäure und ihre Salze entwickeln beim Glühen mit Natronkalk ihren Stickstoffgehalt nur zum Theil in Form von Ammoniak, und zwar, wie es scheint, die Hälfte desselben.

0,2925 Grm. der Säure gaben nämlich beim Glühen mit Natronkalk so viel Ammoniak, dafs 11,8 CC. $^{1}/_{10}$ Normal-Schwefelsäure davon gesättigt wurden. Diese Menge von Ammoniak entspricht 5,6 pC. Stickstoff, während die Säure 10,0 pC. Stickstoff enthält.

In dieser und mehreren Beziehungen gleicht die Azobenzoësäure der von Griefs *) entdeckten *Diazobenzoë-Amidobenzoësäure*, $C_{28}H_{11}N_3O_8$, welche durch die Einwirkung

*) Diese Annalen CXVII, 1.

von salpetriger Säure auf Amidobenzoësäure in weingeistiger Lösung entsteht. Die Unlöslichkeit in Wasser und die Schwerlöslichkeit in Weingeist und Aether, sowie die Bildung unlöslicher Salze mit Baryt und Silberoxyd theilen beide Säuren mit einander, und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sind sie fast nur durch den etwas gröfseren Stickstoffgehalt letzterer Säure verschieden, wie z. B. die Vergleichung des Barytsalzes beider Säuren zeigt :

	Azobenzoësaurer Baryt		Diazobenzoë-amidobenzoësaurer Baryt	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	39,7	39,5	40,0	39,7
Wasserstoff	2,4	2,5	2,1	2,4
Stickstoff	6,6	—	10,0	—
Sauerstoff	18,9	—	15,3	—
Baryum	32,4	32,3	32,6	32,4

Die Analyse des diazobenzoë-amidobenzoësauren Baryts stimmt genauer mit der berechneten Zusammensetzung des azobenzoësauren Baryts überein, als meine Analyse letzteren Salzes, oder die berechnete Zusammensetzung des diazobenzoë-amidobenzoësauren Baryts.

Die Verschiedenheit der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure von der Azobenzoësäure ergiebt sich übrigens, abgesehen von dem verschiedenen Stickstoffgehalt, sehr leicht aus dem ganz abweichenden Verhalten beider Säuren gegen Salzsäure oder Schwefelsäure, durch welche erstere Säure unter Entwickelung von Stickstoffgas zersetzt wird, während die Azobenzoësäure keine Veränderung hierbei erleidet.

Hydrazobenzoësäure.

Versetzt man eine Lösung von azobenzoësaurem Natron in überschüssiger Natronlauge kochend mit Eisenvitriollösung, so scheidet sich Anfangs Eisenoxydhydrat ab, das bei fort-

währendem Zusatz von Eisenoxydullösung sich allmälig in schwarzes Eisenoxydoxydul verwandelt. Die abfiltrirte Lösung ist nur schwach gelb gefärbt und scheidet auf Zusatz von Säuren einen gelblichweifsen Niederschlag ab, den ich als *Hydrazobenzoësäure* bezeichne.

In Wasser ist die neue Säure so gut wie unlöslich; in kochendem Weingeist löst sie sich zwar schwierig, aber doch hinreichend, um durch Umkrystallisation daraus sich reinigen zu lassen. Die weingeistige Lösung scheidet beim Erkalten Nichts ab, aber auf Zusatz von Wasser fällt die gelöste Säure in gelblichweifsen, undeutlich krystallinischen Flocken heraus.

Nach dem Trocknen bei 100°, wobei die Säure nicht bemerklich an Gewicht verlor, ergab sie bei der Analyse eine mit der Formel :

$$C_{14}H_6NO_4$$

übereinstimmende Zusammensetzung :

		Berechnet		Gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	14 Aeq.	84	61,7	61,8	61,8	61,3
Wasserstoff	6 „	6	4,4	4,6	4,6	4,8
Stickstoff	1 „	14	10,3	10,8	—	—
Sauerstoff	4 „	32	23,6	—	—	—
		136	100,0.			

Nimmt man für die Azobenzoësäure die Formel $C_{14}H_5NO_4$ an, wie sie sich aus der Analyse der Silber- und der Aethylverbindung ableitet, so unterscheidet sich die Hydrazobenzoësäure von ihr nur durch den Mehrgehalt von 1 Atom Wasserstoff.

Die Hydrazobenzoësäure löst sich in Ammoniak und wässerigen Alkalien leicht auf und bildet schwach gelb gefärbte Lösungen, die aus der Luft allmälig Sauerstoff anziehen und sich dabei intensiver färben. Bringt man solche Lösungen zu einem durch Quecksilber abgesperrten, in einer

graduirten Glocke gemessenen Luftvolum, so zeigt sich bald eine Verminderung desselben und nach Verlauf einiger Tage ist ihr Sauerstoffgehalt vollständig verzehrt. Hat die Lösung der hydrazobenzoësauren Alkalien lange an der Luft gestanden, so wird durch Säuren daraus Azobenzoësäure niedergeschlagen.

In verdünnter ammoniakalischer Lösung giebt die Hydrazobenzoësäure keinen Niederschlag mit Chlorbaryum; aus concentrirter warmer Lösung scheiden sich, auf Zusatz von Chlorbaryum, beim Erkalten gröfsere orangerothe Krystalle ab, die in Wasser nicht leicht löslich sind.

Ein solches Barytsalz ergab nach dem Trocknen bei 140° einen Baryumgehalt von 33,3 pC., übereinstimmend mit der Formel $C_{14}H_5BaNO_4$, wonach sich 33,7 pC. Baryum berechnet. Dafs das Salz in der That wesentlich Hydrazobenzoësäure enthielt, obgleich ohne Zweifel auch etwas Azobenzoësäure beigemengt war, welche vielleicht die stärkere Färbung verursachte, ergiebt sich weniger aus der Zusammensetzung, als aus dem Verhalten des Salzes gegen Silberlösung, wodurch die Hydrazobenzoësäure leicht erkannt werden kann.

Versetzt man eine Lösung von Hydrazobenzoësäure in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich anfangs ein gelblicher Niederschlag ab, der aber sehr rasch sich schwärzt, schon in der Kälte, mehr noch beim Erwärmen, wobei metallisches Silber frei wird. Ist hierbei überschüssiges Ammoniak vorhanden, so giebt die vom metallischen Silber abfiltrirte intensiv gelbe Lösung auf Zusatz von Essigsäure oder Salpetersäure einen Niederschlag von Azobenzoësäure.

Die Darstellung der hydrazobenzoësauren Salze ist wegen des leichten Uebergangs derselben in azobenzoësaure Salze, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, schwierig, und

ch habe, aufser dem Barytsalz, keine weiteren Salze dieser Säure untersucht.

Kocht man Hydrazobenzoësäure mit starker Salzsäure, so ritt Zersetzung ein; es bleibt eine gelbe pulverförmige Substanz ungelöst, während ein Theil in Lösung übergeht, der durch Abdampfen in braun gefärbten Krystallen erhalten wird. Löst man diese in kochendem Wasser auf und behandelt sie mit Blutkohle, so entfärbt sich die Lösung fast vollständig und scheidet auf Zusatz von starker Salzsäure farblose, glänzende Krystalle ab, die durch ihre Reactionen als *Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure* sich zu erkennen gaben. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand bestand aus Azobenzoësäure. Die Spaltung erklärt sich einfach durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Hydrazobenzoësäure}}{2\,C_{14}H_{6}NO_{4}} = \underset{\text{Azobenzoësäure}}{C_{14}H_{5}NO_{4}} + \underset{\text{Amidobenzoësäure.}}{C_{14}H_{7}NO_{4}}$$

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Hydrazobenzoësäure unter gelblich-grüner Färbung gelöst, die beim Erwärmen bräunlich wird; auf Zusatz von Wasser scheiden sich schmutzig-gelbe Flocken ab.

Die Hydrazobenzoësäure entsteht auch bei der Behandlung von Nitrobenzoësäure mit überschüssigem Natriumamalgam, aber es ist kaum möglich, auf diese Weise die ganze Menge der zuerst auftretenden Azobenzoësäure in Hydrazobenzoësäure überzuführen. Auch geht ein sehr kleiner Theil der Nitrobenzoësäure hierbei noch weiter in Amidobenzoësäure über, die man durch Abdampfen der mit Schwefelsäure ausgefällten Lösung, und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist, für sich darstellen kann.

Die Azobenzoësäure verwandelt sich auch, wenn sie in ammoniakalischer Lösung mit Zink zusammengebracht wird, leicht und vollständig in Hydrazobenzoësäure, während der

aus Salzsäure durch Zink freiwerdende Wasserstoff diese Umwandlung nicht bewirkt.

Die Azobenzoësäure gehört zu keiner der bis jetzt bekannten Klassen von organischen Stickstoffverbindungen, da der darin enthaltene Stickstoff weder als NO_4, noch als Cyan, eben so wenig wie als „Rest" des Ammoniaks, Amid oder Imid, darin enthalten sein kann. Nach ihrer Entstehung aus Nitrobenzoësäure $C_{14}H_5(NO_4)O_4$ durch Entziehung von 4 Aeq. Sauerstoff könnte man zwar noch die Frage aufwerfen, ob der Sauerstoff der Untersalpetersäure oder der noch von der Benzoësäure herrührende Sauerstoff, oder von jedem ein Theil, weggenommen worden sei. Berücksichtigt man indessen, wie leicht durch andere Reductionsmittel NO_4 in seinen Verbindungen in NH_2 übergeführt wird, während es bis jetzt noch nicht gelungen ist, sämmtlichen Sauerstoff den organischen Säuren zu entziehen; sowie ferner, dafs in allen entschiedenen organischen Säuren welche 1 Aeq. Base sättigen, 4 Aeq. Sauerstoff enthalten sind, so kann es nicht zweifelhaft sein, dafs der Untersalpetersäure (NO_4) der Sauerstoff entzogen wurde und der Rest (N) in der Verbindung blieb. Wäre ein anderer Rest, etwa NO_2, geblieben, so würde dieser bei der so energischen Reductionswirkung des Eisenoxyduls in alkalischer Lösung jedenfalls den Sauerstoff verloren haben, während der Versuch ergeben hat, dafs nur Wasserstoff aufgenommen wurde, ohne Abscheidung von Sauerstoff.

Geht man, um zu einer rationellen Formel der Azobenzoësäure zu gelangen, von der Formel der *Benzoësäure* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ aus, wie sie nach der Typentheorie geschrieben wird, so wird zunächst die typische Formel der *Nitrobenzoësäure* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und hiernach die der *Azobenzoësäure* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4NO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, wobei es freilich noch unbestimmt bleibt, ob

nicht das *Moleculargewicht* der Säure doppelt, oder überhaupt mehrfach so grofs wie das Aequivalent anzunehmen sei, wonach die Formel ebenfalls vervielfacht werden müfste. Ohne Zweifel ist die Molecularformel der *Hydrazobenzoësäure* $C_{28}H_{12}N_2O_8$, nicht nur, weil bei Annahme von 14 Aeq. Kohlenstoff die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffäquivalente eine ungerade Zahl sein würde, was nach den jetzigen Erfahrungen niemals vorkommt, sondern auch wegen der leichten Spaltung derselben in Amidobenzoësäure und Azobenzoësäure, von welchen erstere sicher 14 Aeq. Kohlenstoff enthält.

Wenn man daher der Hydrazobenzoësäure nicht eine noch zusammengesetztere Formel, etwa mit 56 Aeq. Kohlenstoff geben will, wozu kein Grund vorliegt, so erscheint auch für die Azobenzoësäure die Formel mit 14 Aeq. Kohlenstoff wahrscheinlich. Da sie keine unzersetzt flüchtigen Verbindungen liefert, so fehlen bis jetzt alle Anhaltspunkte, das Moleculargewicht dieser Säure mit Sicherheit festzustellen.

Die Azobenzoësäure leitet sich hiernach von der Benzoësäure durch Vertretung von 1 Atom Wasserstoff in dem Radical durch 1 Atom Stickstoff ab.

In den von Griefs entdeckten Stickstoffverbindungen ist dagegen 1 Atom Stickstoff an die Stelle von 3 Atomen Wasserstoff getreten, wie die Vergleichung der Formeln der ursprünglichen und der substituirten Verbindungen einfach zeigt :

$C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2$ Pikraminsäure	$C_{12}H_2(NO_4)_2N_2O_2$ Azopikraminsäure
$C_{24}H_{14}N_2$ 2 Mol. Anilin	$C_{24}H_{11}N_3$ Azodianilin
$C_{24}H_{11}N_3$ Azodianilin	$C_{24}H_8N_4$ Diazodianilin.

Durch eine eigenthümliche Combination gelangt zwar Griefs *) zu dem auffallenden Schlufs, dafs die von ihm dargestellten Azoverbindungen Substitutionsproducte seien, worin 1 Atom Stickstoff an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff getreten sei; aber die einfache Betrachtung der Formeln der ursprünglichen und der abgeleiteten Producte zeigt, dafs obige Azoverbindungen sich am Ungezwungensten durch Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff ableiten lassen.

Bekanntlich ist der Stickstoff in den meisten Verbindungen drei- oder fünfatomig, d. h. das Atom desselben ist im Stande 3 oder 5 Aequivalente einfacher oder zusammengesetzter Radicale zu binden, oder sie zu ersetzen. Dreiatomig erscheint der Stickstoff in dem Ammoniak und den zahlreichen daraus abgeleiteten Basen und Amiden, in der Salpetersäure, dem Cyan und dessen Verbindungen, während man ihn als fünfatomig in den Salzen des Ammoniaks und der organischen Basen annehmen kann.

Als *einatomig* ist der Stickstoff nur in dem Stickoxydul NO oder $N_2Θ$ angenommen worden, obgleich man auch in dieser Verbindung, unter der Voraussetzung, dafs zwei chemische Einheiten des Stickstoffs sich gegenseitig neutralisiren, ihn als *dreiatomig* betrachten könnte.

Jedenfalls ist die Azobenzoësäure der erste organische Körper, worin man N als Vertreter von 1 Aeq. Wasserstoff annehmen mufs, und insofern das erste Beispiel einer neuen Klasse von Stickstoffverbindungen.

Es war nun die Frage, ob auch in anderen Benzoylverbindungen 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff vertretbar sei. Ich habe zunächst nur die *Hippursäure*,

*) Diese Annalen CXIII, 216.

welche sich aus dem *Glycocoll* durch Vertretung von Wasserstoff durch *Benzoyl* ableitet, wie die schematische Formel $\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$ es zeigt, untersucht. Wird diese nitrirt und die entstandene *Nitrohippursäure* $\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_4(NO_4)O_2 \\ C_4H_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$ mit Natriumamalgam behandelt, so treten ganz ähnliche Erscheinungen ein, wie bei derselben Einwirkung auf Nitrobenzoësäure.

Durch Säuren wurde nach beendigter Zersetzung ein gelber Niederschlag erhalten, der durch Eigenschaften, sowie durch die Analyse sich als *Azobenzoësäure* zu erkennen gab. Obgleich daher auch der Nitrohippursäure durch Natriumamalgam 4 Aeq. Sauerstoff entzogen werden, so bleibt doch das Radical Azobenzoyl nicht in der Verbindung, sondern tritt leicht aus, während diefs bei dem Benzoyl oder Nitrobenzoyl erst beim Erhitzen mit Säuren oder Basen geschieht. Die Zersetzung ist einfach durch folgende Gleichung auszudrücken :

$$\underset{\text{Nitrohippursäure}}{C_{18}H_8(NO_4)NO_6} + 4\,Na + 2\,HO = \underset{\text{Azobenzoësäure}}{C_{14}H_5NO_4} + \underset{\text{Glycocoll.}}{C_4H_5NO_4} + 4\,NaO$$

Es liefs sich voraussehen, dafs andere, der Nitrobenzoësäure ähnliche Säuren gegen Natriumamalgam ein analoges Verhalten zeigen würden. In der That haben Versuche, welche Herr Alexeyeff auf meine Veranlassung ausführte, gezeigt, dafs die *Nitranisylsäure* $C_{16}H_7(NO_4)O_6$ bei der Behandlung mit Natriumamalgam in eine gelbe, in Wasser unlösliche Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_7NO_6$ übergeht, welche hiernach als *Azoanisylsäure* bezeichnet werden kann.

Auch die *Nitrotoluylsäure* und die *Nitrocuminsäure* zeigen gegen Natriumamalgam ein ähnliches Verhalten, wie die Nitro-

benzoësäure; die durch Reduction daraus entstehenden Azosäuren habe ich indessen nicht genauer untersucht.

Wesentlich verschieden davon ist das Verhalten der Bi- und Trinitrosäuren gegen Natriumamalgam. Die *Binitrobenzoësäure* färbt sich auf Zusatz von Natriumamalgam in wässeriger Lösung augenblicklich tief braun und entwickelt *Ammoniak.* Durch Säuren wird, nach beendigter Einwirkung, ein brauner amorpher Niederschlag abgeschieden.

In ähnlicher Weise verhalten sich die *Trinitrophenylsäure* und die *Chrysamminsäure*; doch bedarf die hierbei stattfindende, jedenfalls verwickeltere Zersetzung noch einer genaueren Untersuchung.

Ueber die Terpentinölhydrate;

von *A. Oppenheim* *).

Wir verdanken den Untersuchungen von Wiggers, List, Deville und Berthelot die Kenntnifs von fünf verschiedenen Hydraten des Terpentinöls. Die Umstände, unter welchen diese Körper sich bilden, sind so ausnahmsweise, dafs die Terpentinölhydrate jetzt noch ganz isolirt in dem chemischen Systeme dastehen. Es giebt, als Anzeichen des Uebergangs von diesen Hydraten zu den Kohlenwasserstoffen $Є_{10}H_{16}$, nur einige Chlorwasserstoffsäure-, Bromwasserstoffsäure- und Jodwasserstoffsäure-Verbindungen, die zu jenen Körpern in der Beziehung stehen wie die Chlorwasserstoffsäure-Aetherarten zu den Alkoholen. Da andererseits die

*) Vom Verfasser aus dem Bulletin de la société chimique de Paris, 1862, Nr. 5 mitgetheilt.

Chlorwasserstoffsäure- u. a. Verbindungen verschiedene isomere Kohlenwasserstoffe in sich enthalten, so kommt man zu der Schlufsfolgerung, dafs die Terpentinölhydrate betrachtet werden können als Alkohole, die durch isomere und polymere Kohlenwasserstoffe von verschiedener Atomigkeit gebildet sind.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Kohlenwasserstoffe nach der von Berthelot vorgeschlagenen Nomenclatur bezeichnet. Die Buchstaben α und β sind den Verbindungen beigesetzt, die in festen und flüssigen Modificationen bekannt sind.

Kohlenwasserst. :	$\overset{''}{C_{10}H_{16}}\ \alpha\beta$ Camphen	$\overset{IV}{C_{10}H_{16}}$ Terpilen	—	$\overset{''}{C_{20}H_{32}}$ Ditereben	$\overset{VI}{C_{20}H_{32}}$ Dipyrolen
	$C_{10}H_{17}Cl\ \alpha\beta$	$C_{10}H_{18}Cl_2\ \alpha\beta$	—	$C_{20}H_{33}Cl$	$C_{20}H_{35}Cl_3$
Aether :	$C_{10}H_{17}Br\ \alpha\beta$	$C_{10}H_{18}Br_2$	—	$C_{20}H_{33}Br$	—
	$C_{10}H_{17}J\ \alpha\beta$	—	—	$C_{20}H_{33}J$	—
Hydrate :	$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{20}O_2$ Wasserfreies Terpin	$C_{10}H_{22}O_3$ Terpinhydrat	$C_{20}H_{34}O$ Terpinol	—

Das Terpentinöl und seine Hydrate zeigen dieselben Beziehungen, wie das Acetylen, der Acetylalkohol und das Glycol :

C_2H_2	C_2H_4O	$C_2H_6O_2$
Acetylen	Acetylalkohol	Glycol
$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{20}O_2$

Aber diese Art, die Hydrate des Terpentinöls zu betrachten, ist keineswegs durch die Thatsachen als zulässig nachgewiesen. Es steht ihr selbst ein erheblicher Einwurf entgegen : dafs nämlich nach Berthelot's Versuchen alle Hydrate mit Chlorwasserstoffgas die zweifach-chlorwasserstoffsaure Verbindung geben. Beachtet man indessen, mit welcher Leichtigkeit die verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ sich in einander umwandeln oder zusammenlegen oder auseinandergehen, so kann man diesen Versuch

nicht als einen entscheidenden Beweis betrachten; man mufs sich im Gegentheil Mühe geben, die Reactionen in der Art zu modificiren, dafs man zu jedem Hydrat die entsprechende chlorwasserstoffsaure Verbindung erhalte.

Ich habe diese Untersuchung begonnen mit Versuchen über die Einwirkung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Phosphors auf das Terpinhydrat, und ich beabsichtige, später auch noch die Einwirkung dieser Verbindungen auf die anderen Hydrate des Terpentinöls zu untersuchen.

Die erste Frage, welche sich hier aufwirft, ist nun: giebt es dreifach-chlorwasserstoffsaure Verbindungen, welche dem Hydrate $\text{Є}_{10}H_{22}\text{Ѳ}_3$ entsprechen?

1 Aeq. des letzteren Körpers wurde nach und nach in einen gut abgekühlten Kolben zu 2 Aeq. Phosphorchlorür gesetzt. Nach 24 Stunden wurde die resultirende Flüssigkeit in Wasser gegossen um sie mit diesem zu waschen, dann wurde sie von dem Wasser getrennt und der Temperatur einer Kältemischung ausgesetzt. Hier erstarrte die Flüssigkeit; die Masse wurde rasch zwischen Fliefspapier geprefst und dann aus Aether umkrystallisirt. Auf diese Art wurden perlmutterglänzende Krystalle von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Terpilen erhalten:

gefunden: 57,66 pC. C und 8,74 pC. H
berechnet: 57,60 pC. C und 8,60 pC. H.

Der Vorgang läfst sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\text{Є}_{10}H_{22}\text{Ѳ}_3 + 2\,PCl_3 = \text{Є}_{10}H_{18}Cl_2 + 4\,HCl + P_2\text{Ѳ}_3.$$

Wenn bei der Einwirkung nicht hinlänglich abgekühlt wurde, so bleibt das Product flüssig und giebt nach einiger Zeit Krystalle, die mit den im Vorstehenden beschriebenen identisch sind. Die Mutterlauge kann nicht destillirt werden; sie scheint ein Gemische von flüssiger zweifach-chlorwasser-

stoffsaurer Verbindung mit einer kleinen Menge eines an Chlor reicheren Productes zu sein; sie ergab bei der Analyse 54,85 pC. Chlor.

Ich habe das in dieser Art dargestellte zweifach-chlorwasserstoffsaure Terpilen mit den direct aus Terpentinöl und wässeriger Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Krystallen verglichen, wobei dafür Sorge getragen wurde, dafs dasselbe Terpentinöl zur Darstellung des Terpins und der zweifach-chlorwasserstoffsauren Verbindung angewendet wurde. Die Producte der beiden Darstellungen gleichen sich vollkommen im Aussehen und im Geruch; sie schmelzen beide bei 48°.

Nimmt man Phosphorchlorid an der Stelle des Phosphorchlorürs, so scheint der Vorgang derselbe zu sein, obgleich man dann weniger Krystalle erhält.

Phosphorbromür giebt mit Terpin fast die sich theoretisch berechnende Menge von zweifach-bromwasserstoffsaurem Terpilen. Aus ätherischer Lösung umkrystallisirt bildet dieser Körper eine perlmutterglänzende Masse; aber aus der Mutterlauge scheidet er sich in Form stark abgeplatteter hexagonaler Prismen ab. Er schmilzt bei 42°. Seine Zusammensetzung wurde der Formel $Є_{10}H_{18}Br_2$ entsprechend gefunden:

	berechnet	gefunden	
$Є_{10}$	40,27	40,12	40,41
H_{18}	6,04	6,26	6,08
Br_2	53,69	53,16	
	100,00.		

Wie es für die einfach- und die zweifach-chlorwasserstoffsaure Verbindung bekannt ist, giebt es auch für die beiden bromwasserstoffsauren Verbindungen einen intermediären Körper, welchen man nach einem ähnlichen Verfahren erhält, wie das von Berthelot für die Darstellung der

intermediären chlorwasserstoffsauren Verbindung angegebene ist. Man löst das Terpentinöl in Essigsäure und sättigt die Lösung mit Bromwasserstoffsäure. Man erhält auf diese Art eine Flüssigkeit, die nach dem Waschen mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Kali eine der Formel $\text{C}_{20}H_{35}Br_3$ annähernd entsprechende Zusammensetzung ergab :

gefunden : 47,33 pC. C ; 7,02 pC. H ; 43,03 pC. Br ;
berechnet : 46,60 pC. C ; 6,80 pC. H ; 46,60 pC. Br.

Doch zieht diese Flüssigkeit an der Luft Feuchtigkeit an und giebt nicht, wie diefs die entsprechende chlorwasserstoffsaure Verbindung thut, Krystalle des an Säure reicheren Aethers.

Das Phosphorbromid wirkt auf das Terpin wie das Phosphorbromür ein.

Endlich habe ich auch noch die Einwirkung des Jodphosphors auf das Terpin untersucht. 2 Aeq. Zweifach-Jodphosphor wurden in einem Mörser mit 2 Aeq. Jod gemischt und allmälig 1 Aeq. Terpin zugesetzt. Das Gemische wurde sich selbst überlassen ; nach 48 Stunden war die Einwirkung vollendet. Es resultirte eine gelbliche Masse, die aus der Lösung in Aether in farblosen hexagonalen Prismen krystallisirte. Nach sehr kurzer Zeit wandeln sich diese Prismen zu einer schwarzen flüssigen Masse um. Im Anfange der Zersetzung enthält diese Flüssigkeit kein freies Jod, aber zuletzt eine beträchtliche Menge desselben. Es scheint nicht möglich zu sein, diese freiwillige Zersetzung zu verhindern. Im luftverdünnten Raume beginnen die Krystalle nach wenigen Minuten sich zu bräunen. An der Luft können sie sich 1 bis 2 Tage erhalten ; aber selbst in einer Atmosphäre von Kohlensäure und bei Abschlufs des Lichtes geht die Zersetzung in weniger als 3 Tagen vor sich. — Zur Analyse wurden die Krystalle zwischen Fliefspapier geprefst und

während 2 oder 3 Minuten unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet; die bei den Analysen erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{10}H_{18}J_2$:

	berechnet	gefunden	
C_{10}	30,61	31,10	31,12
H_{18}	4,59	4,56	4,56
J_2	64,79	63,49	

Die Krystalle des zweifach-jodwasserstoffsauren Terpinyls schmelzen bei 48°; sie zersetzen sich unterhalb 70°.

Es wurde auch das Terpin mit nur halb so viel Jodphosphor, als bei den eben beschriebenen Versuchen angewendet worden war, behandelt, in der Hoffnung, dafs auf diese Art ein Jodhydrin erhalten werde; aber das Resultat war dasselbe wie vorher, nur war die Menge der sich bildenden Krystalle kleiner.

Die zweifach-bromwasserstoffsaure Verbindung des Terpilens wirkt lebhaft auf essigsaures Silber ein. Sie wirkt selbst in der Kälte auf eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali ein, aber das Product der letzteren Einwirkung läfst sich von seiner Lösung in Alkohol nicht vollständig scheiden; es scheint übrigens mit dem bei der Einwirkung auf essigsaures Silber entstehenden Product identisch zu sein.

Mischt man die zweifach-bromwasserstoffsaure Verbindung des Terpilens mit essigsaurem Silber in einem Mörser, so erhält man eine Flüssigkeit, die zugleich stechend wie Essigsäure und wie Orangenöl riecht. Destillirt man diese Flüssigkeit mit Wasser und sättigt das Uebergegangene mit kohlensaurem Kali, so erhält man ein Oel, welches um so mehr dem Orangenöl gleicht, je langsamer die Einwirkung vor sich ging. Dieses Oel zersetzt sich bei der Destillation; mittelst Chlorcalcium entwässert gab es bei der Analyse die von dem Diterebenhydrat (Wiggers und List's Terpinol) $C_{20}H_{34}O$ geforderten Zahlen :

gefunden : 82,64 pC. C; 11,11 pC. H;
berechnet : 82,75 pC. C; 11,73 pC. H.

Die Einwirkung, welche diesen Körper entstehen läfst, scheint folgende zu sein :

$$2C_{10}H_{18}Br_2 + 4C_2H_3AgO_2 = 4AgBr + \left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ C_2H_3O\end{matrix}\right\} O + 2C_2H_4O_2 + C_{20}H_{34}O.$$

Wiggers hat zuerst die Bildung dieses Hydrates bei Behandlung des Terpins mit verdünnten Säuren beobachtet. Gerhardt zweifelte an der Existenz dieses Körpers. Berthelot hat indessen dasselbe Hydrat bei der Einwirkung von Kali auf die zweifach-chlorwasserstoffsaure Verbindung des Terpilens erhalten. Da die Zersetzung, welche dieser Körper bei der Destillation erleidet, die Bestimmung der Dampfdichte desselben unmöglich macht, so mufs man den Beweis für seine Zusammensetzung in seinen Destillationsproducten suchen.

Ich habe dieses Product dreimaliger Destillation unterworfen; es beginnt bei 165° zu sieden und die letzten Tropfen gehen bei 208° über. Das Destillat besitzt einen brenzlichen, von dem des nicht destillirten Productes ganz verschiedenen Geruch. Ich analysirte die bei 165 bis 175° und die bei 190 bis 208° übergehende Portion; die erstere ergab 84,42 pC. Kohlenstoff und 11,05 pC. Wasserstoff, und die letztere 80,06 pC. Kohlenstoff und 11,41 pC. Wasserstoff. Es ist somit klar, dafs die bei der Destillation stattfindende Zersetzung darauf hinausgeht, das Semihydrat zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und einem höheren Hydrate zu spalten.

Der von Wiggers und List angegebene Siedepunkt, welcher Gerhardt's Zweifel erregte, scheint in der That nicht richtig zu sein. Bei wiederholter Darstellung des Terpinols nach ihrem Verfahren konnte ich niemals ein Product von constantem Siedepunkt erhalten. — Ich habe dieselbe Substanz auch durch Einwirkung alkoholischer Ammo-

niakflüssigkeit auf die zweifach-jodwasserstoffsaure Verbindung erhalten.

Da die zweifach-bromwasserstoffsaure Verbindung nicht mit essigsaurem Silber eine essigsaure Verbindung giebt, so habe ich versucht, unter Anwendung von wasserfreiem Terpin und von Chlorbenzoyl einen sauerstoffhaltigen Aether des Terpinyls zu erhalten. Zur Darstellung des wasserfreien Terpins wurde das Terpin stark erhitzt und dann im luftleeren Raum erkalten gelassen. Das Chlorbenzoyl löst das wasserfreie Terpin $\mathrm{C_{10}H_{20}O_2}$ in der Kälte auf. Erhitzt man diese Lösung in einem Kolben 12 Stunden lang auf 100°, so ist die Flüssigkeit zu einem krystallinischen Teig und Chlorwasserstoffgas umgewandelt, welches bei dem Oeffnen des Kolbens ausströmt. Das teigige Product wurde mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak gewaschen, welche die Säuren wegnimmt und ein Oel zurückläfst, das entwässert und destillirt wurde. Der Siedepunkt steigt von 165 auf 170° und dann rasch auf 310°; in der Retorte bleibt eine oberhalb 350° siedende Flüssigkeit. Das zuerst Uebergegangene enthält eine kleine Menge eines chlorhaltigen Körpers, aber seine Zusammensetzung kommt der eines Kohlenwasserstoffs $\mathrm{C_{10}H_{16}}$ sehr nahe; das zuletzt Uebergegangene ergab bei der Analyse Zahlen, welche dieser Formel vollkommen entsprechen.

Das Chlorbenzoyl giebt also mit dem Terpin dieselben Körper, welche die Schwefelsäure mit dem Terpentinöl hervorbringt. Das Terpin zersetzt sich bei dieser Einwirkung zu Kohlenwasserstoffen, unter welchen mehrere condensirte sind.

Ueber die Aether des Terpins;

von *Demselben* *).

Um darüber zu entscheiden, bis zu welchem Punkte das Terpin den Alkoholen ähnlich ist, sind alle die dazu, Verbindungen des Terpins mit sauerstoffhaltigen Säuren hervorzubringen, geeigneten Mittel zu versuchen.

Wie ich früher gefunden habe **), entstehen bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Terpin einfache und condensirte Kohlenwasserstoffe, und bei der Behandlung des chlorwasserstoffsauren, jodwasserstoffsauren und bromwasserstoffsauren Terpilens mit essigsaurem Silber entsteht Terpinol.

Bei dem Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von Essigsäure löst sich das Terpin, ohne dabei zu Terpinol umgewandelt zu werden, und bei dem Erkalten der Lösung krystallisirt es in schönen Nadeln. Concentrirte Säure läfst aus ihm wieder den Kohlenwasserstoff entstehen, wie diefs übrigens bereits Berthelot wahrgenommen hat; Buttersäure wirkt erst bei 200° unter Hervorbringung desselben Resultates ein.

Ein anderes Resultat erhält man aber durch Zusammenbringen des wasserfreien Terpins mit Essigsäure-Anhydrid. Erhitzt man diese beiden Substanzen auf 160°, oder während langer Zeit auf eine weniger hohe Temperatur, so erhält man allerdings zuerst Terpinol, und bei noch längerem Erhitzen Kohlenwasserstoffe; aber bei Anwendung gewisser Vorsichtsmafsregeln liefert dieses Verfahren mehr oder weniger beträchtliche Mengen von einfach-essigsaurem Terpinäther.

Man mufs den Versuch in folgender Weise anstellen. Man bringt äquivalente Mengen der beiden Substanzen in

---

*) Aus Compt. rend. LVII, 399 vom Verfasser mitgetheilt.

**) Vgl. den vorhergehenden Aufsatz.

einen Kolben, welchen man vor der Lampe verschliefst und dann auf 140⁰ erhitzt. Von Zeit zu Zeit öffnet man den Ballon, um einige Tropfen der Flüssigkeit herauszunehmen, die man mit Wasser mischt. So lange das Wasser noch aus der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge Terpinkrystalle ausscheidet, fährt man mit dem Erhitzen fort. Wenn aber diese Menge nur noch wenig beträchtlich ist, unterbricht man die Operation. Im Allgemeinen mufs man 30 bis 40 Stunden lang erhitzen. Man erkaltet dann die Flüssigkeit, um das gelöste Terpin abzuscheiden, wascht sie mit Wasser und einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, trocknet sie mittelst Chlorcalcium und unterwirft sie der Analyse. Manchmal ist sie ziemlich reiner essigsaurer Terpinäther, manchmal mufs sie durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt werden. Der essigsaure Terpinäther geht bald im Anfang, bald am Ende, bald in der Mitte der Operation über, je nach der Natur und der Condensation der ihm beigemischten Substanzen. Die folgenden Zahlen wurden erhalten bei den Analysen der Producte von vier verschiedenen Darstellungen; beigefügt sind die nach der Formel $\mathrm{C_{12}H_{22}O_{8}}$ sich berechnenden Zahlen :

	gefunden				berechnet
C	67,63	66,91	65,94	66,13	67,28
H	11,49	10,76	11,14	—	10,28.

Durch Barytwasser wird dieser Körper zu Kohlenwasserstoff umgewandelt. Die Menge des entstehenden essigsauren Baryts wurde bestimmt. 0,360 Grm. Substanz gaben 0,153 Grm. schwefelsauren Baryt, während der Theorie nach 0,173 Grm. erhalten werden sollten. Jedenfalls ist jetzt die Existenz des essigsauren Terpinäthers aufser Zweifel gestellt, wenn ihn auch das eben beschriebene Verfahren noch nicht ganz rein giebt.

Der einfach-essigsaure Terpinäther $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{18}\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O_2$ zersetzt sich beim Sieden; unter einem Druck von 2 Centimeter Quecksilberhöhe kocht er bei etwa 140 bis 150°. Sein Geruch ist, wie auch der des Terpinols, dem des Orangenöls ähnlich, und erinnert zugleich an den der Essigsäure.

Ich habe vergeblich versucht, Verbindungen des Terpins mit anderen sauerstoffhaltigen Säuren zu erhalten. — Wird Terpin mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure auf 100° erhitzt, so lösen sich mehr als 2 Gewichtstheile des ersteren auf 1 Gewichtstheil der letzteren; aber bei dem Erkalten der Lösung scheidet sich das Terpin wieder in schönen Krystallen aus.

Diese Untersuchungen sind, wie auch die vorhergehenden, in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber Citramalsäure und Citraweinsäure;

von *L. Carius.*

Die Entstehungsweise dieser beiden neuen Säuren, von denen die erste der Aepfelsäure, die zweite der Weinsäure homolog ist, habe ich schon früher *) mitgetheilt. Sie entstehen aus der durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat an Citraconsäure erhaltenen Monochlorcitramalsäure nach folgenden Gleichungen :

$$O_3\left\{\begin{matrix}C_5H_4ClO_2\\H_3\end{matrix}\right. + H_2 = O_3\left\{\begin{matrix}C_5H_5O_2\\H_3\end{matrix}\right. + ClH,$$

$$O_3\left\{\begin{matrix}C_5H_4ClO_2\\H_3\end{matrix}\right. + OH_2 = O_4\left\{\begin{matrix}C_5H_4O_2\\H_4\end{matrix}\right. + ClH.$$

*) Diese Annalen CXXVI, 206 f.

Citramalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure erwärmt man eine etwa 10procentige Lösung von Monochlorcitramalsäure so lange mit metallischem Zink, bis nur noch eine sehr schwache Gasentwickelung bemerkbar ist; sollte noch nicht alles Chlor der Monochlorcitramalsäure ersetzt sein *), so mufs nach Zusatz von etwas Salzsäure die Digestion mit Zink noch fortgesetzt werden. Die Flüssigkeit wird nun mit Ammoniak genau neutralisirt, stark verdünnt und durch essigsaures Blei genau ausgefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Reaction auf Zink mehr giebt, darauf in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, und der Rückstand so oft wieder in wenig Wasser gelöst und verdampft, bis er frei von Salzsäure ist. Die rückständige Säure wird durch Digestion ihrer Lösung mit wenig Thierkohle und Abdampfen bei niederer Temperatur farblos erhalten.

Die Citramalsäure krystallisirt nicht, sondern erscheint nach langem Stehen im luftverdünnten Raume als völlig amorphe, durchsichtige Masse, die an der Luft zu einer stark sauren dicken Flüssigkeit zerfliefst. Sie scheint optisch unwirksam zu sein *). — Die Säure schmilzt über 100° und giebt bei 130° etwa unter Aufschäumen und Färbung ein stark saures wässeriges Destillat, während der Rückstand bei 160° etwa schwarz und fest wird. Die in dem wässerigen

*) Man erkennt diefs daran, dafs eine Probe nach Ausfällung durch überschüssiges salpetersaures Silber in der Kälte durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak und nachherigem Erwärmen mit Salpetersäure noch Chlorsilber abscheidet.

**) Eine 10 procentige Lösung brachte bei einer Dicke der Schicht von 200 MM. keine Ablenkung der Polarisationsebene hervor.

Destillate enthaltene Säure zeigt die Reactionen der Citraconsäure, welche also aus der Citramalsäure entsteht, wie die Fumarsäure aus der Aepfelsäure :

$$C_5H_8O_5 - OH_2 = C_5H_6O_4.$$

Von den Salzen der Citramalsäure lassen sich nur die mit 2 Me. leicht darstellen; die in Wasser schwer löslichen der s. g. schweren Metalle lösen sich leicht in der freien Säure oder in den Salzen von Kalium oder Ammonium unter Bildung von sauren oder Doppelsalzen, welche indessen alle amorph zu sein scheinen *).

Das *Kaliumsalz*, $C_5H_6K_2O_5$, und das entsprechende *Ammoniumsalz* krystallisiren bei längerem Stehen ihrer sehr concentrirten Lösungen in rhombischen Tafeln, welche in gelinder Wärme schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und zu einer durchsichtigen völlig amorphen Masse eintrocknen. – Die Salze mit 1 At. K oder NN_4 konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Das bei 100° getrocknete Kaliumsalz gab bei der Analyse 35,01 pC. Kalium; die Formel $C_5H_6K_2O_5$ verlangt 34,93 pC.

Citramalsaures Baryum. — Barytwasser bringt in der Lösung der freien Säure erst dann eine Fällung hervor, wenn die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt und man kann durch grofsen Ueberschufs von Barytwasser fast alle Säure aus der Flüssigkeit ausfällen. Der Niederschlag ist flockig, wird beim Erwärmen mit der Flüssigkeit körnig, und löst sich beim Kochen mit viel Wasser völlig auf, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. Er ist dasselbe Salz, welches durch Zusatz von Barytwasser zu der Säure bis zur sehr schwach alkalischen Reaction erhalten wird. Dabei trübt sich die

*) Die Säure verhindert die Fällung des Eisenoxydes durch Alkalien und reducirt beim Kochen, besonders leicht nach Zusatz von Ammoniak, Silber.

Lösung nicht, dampft man sie aber ab, so scheidet sich bei einer gewissen Concentration reichlich ein aus mikroscopischen glänzenden Körnchen bestehender Niederschlag aus; derselbe löst sich bei weiterem Abdampfen in der concentrirteren Flüssigkeit wieder auf und nun krystallisirt das Salz nicht mehr aus, sondern verwandelt sich in der Wärme oder im luftverdünnten Raume endlich in eine durchsichtige, rissige, sehr spröde Masse. Alkohol fällt aus den genannten Lösungen dasselbe Salz flockig. In allen Fällen besitzt es nach dem Trocknen bei 100° die gleiche Zusammensetzung und verträgt ohne Zersetzung eine ziemlich hohe Temperatur. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab :

0,9985 Grm. verloren bei 100° 0,0689 Wasser; 0,7818 gaben durch Glühen 0,5138 kohlensaures Baryum; 0,5465 gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,3988 Kohlensäure und 0,1402 Wasser.

Nach dem Trocknen bei 150° wurden erhalten aus 0,3574 Grm. Salz 0,2920 schwefelsaures Baryum und aus 0,4652 Substanz 0,3591 Kohlensäure und 0,0976 Wasser.

	Bei 100° getrocknet		Bei 150° getrocknet	
	Gefund.	Berechn. nach d. Formel $C_5H_6Ba_2O_5$, OH_2	Gefund.	Ber. n. d. Form. $C_5H_6Ba_2O_5$
Kohlenstoff	19,90	19,94	21,05	21,20
Wasserstoff	2,85	2,66	2,33	2,12
Baryum	45,71	45,51	48,03	48,41
Sauerstoff	—	31,89	—	28,27
		100,00		100,00.

Das bei 100° getrocknete Salz enthält also noch 5,98 pC., gefunden wurden 6,10 pC. Wasser, welche es bei 150° verliert, und hat also die Zusammensetzung $C_5H_6Ba_2O_5$, OH_2.

Das Barytsalz löst sich in Wasser erst beim Kochen reichlich, in der Lösung der freien Säure oder eines Alkalisalzes derselben dagegen sehr leicht.

Citramalsaures Blei. — Bei Zusatz von essigsaurem Blei zu einer Lösung des Kalium- oder Ammoniumsalzes entsteht

erst dann ein bleibender Niederschlag, wenn das Verhältnifs von $C_2H_3PbO_2 + C_5H_6K_2O_5$ überschritten ist. Setzt man daher zu einer Lösung von citramalsaurem Salz aus der Burette die von essigsaurem Blei hinzu, bis eine sehr schwache bleibende Trübung entstanden ist, so ist zur vollständigen Ausfällung der Citramalsäure noch ein dem verbrauchten gleiches Volum der Lösung von essigsaurem Blei erforderlich. Es ist vortheilhaft, dieses Verhalten für die Darstellung des Bleisalzes zu benutzen, da dasselbe nicht allein in freier Citramalsäure und deren Salzen, sondern auch in essigsaurem Blei löslich ist. Der flockige weifse Niederschlag wird beim Kochen mit der Flüssigkeit körnig ohne zu schmelzen.

Durch Analyse des bei 100° getrockneten Salzes wurden aus 0,6430 Grm. Substanz 0,5566 schwefelsaures Blei und durch Verbrennung mit chromsaurem Blei aus 0,8563 Grm. Substanz 0,5297 Kohlensäure und 0,1295 Wasser erhalten.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_5H_6Pb_2O_5$
Kohlenstoff	16,87	16,97
Wasserstoff	1,68	1,70
Blei	59,17	58,68
Sauerstoff	—	22,65
		100,00.

Ein zweites Bleisalz, welches dem oben beschriebenen im Aeufseren völlig gleicht, erhält man, wenn man die Lösung des citramalsauren Ammoniums vor der Fällung mit essigsaurem Blei mit Ammoniak schwach alkalisch macht, oder auch durch Fällung mit basisch-essigsaurem Blei.

Bei 100° getrocknet gaben 0,5214 Grm. 0,5084 schwefelsaures Blei und 0,7473 Grm. 0,3388 Kohlensäure und 0,1039 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_5H_6Pb_2O_5$, $PbHO$
Kohlenstoff	12,36	12,66
Wasserstoff	1,54	1,48
Blei	66,00	65,61
Sauerstoff	—	20,25
		100,00.

Dieses letztere Salz ist vielleicht das eigentlich neutrale, $C_5H_6Pb_3O_5$, H_2O.

Citramalsaures Silber. — Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung eines neutralen Salzes einen weifsen voluminösen Niederschlag, der sich leicht in der freien Säure und in den löslichen Salzen derselben löst. Er ist in kaltem Wasser nicht löslich, in solchem von 60° aber so reichlich, dafs man durch Abkühlen dieser Lösung das Salz in feinen, sternförmig gruppirten, kurzen Nadeln krystallisirt erhalten kann. Erhitzt man die Lösung desselben über 60°, so scheidet sie reichlich metallisches Silber, oft als sehr schönen Spiegel ab. Auch das trockene Salz zersetzt sich schon unter 100° und schwärzt sich am Lichte.

Citraweinsäure.

Diese Säure erhält man sehr leicht, indem man die Lösung von monochlorcitramalsaurem Baryum, wie sie mit Chlorbaryum verunreinigt bei der Darstellung dieser gechlorten Säure erhalten wird *), nach der Entfernung des in Lösung befindlichen Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff mit Barythydrat alkalisch macht und so erhält, während sie bei 100° zur Trockne verdampft wird. Sollte der Rückstand noch unzersetzte Chlorcitramalsäure enthalten, so mufs seine Lösung mehrmals in derselben Weise abgedampft werden. Der Rückstand löst sich nur theilweise in Wasser, da das entstandene citraweinsaure Baryum in der alkalischen Flüssigkeit sich wenig löst; man versetzt die trübe Lösung mit einer zur völligen Abscheidung des Baryums nicht ganz genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure, erwärmt längere Zeit und fällt nun den Rest des Baryums durch Schwefelsäure genau aus. Die im Filtrate enthaltene Citraweinsäure

---

*) Diese Annalen CXXVI, 205.

wird durch wiederholtes Abdampfen ihrer Lösung völlig von der Salzsäure befreit und durch etwas Thierkohle entfärbt.

Die in gelinder Wärme oder im luftverdünnten Raume entwässerte Citraweinsäure ist eine durchsichtige amorphe Masse, die an der Luft zerfliefst; vielleicht erhält man sie und ihre Salze krystallisirbar, wenn man bei ihrer Darstellung die häufige Erwärmung vermeidet. Beim Erhitzen schmilzt sie über 100°, entwickelt stark saure Dämpfe und verkohlt. Neutralisirt man die Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalium oder Natrium oder mit Ammoniak, so erhält man die Salze mit 2 Me. Dampft man die Lösung derselben ab, so erhält man stets durchsichtige amorphe Salzmassen, die an der Luft feucht werden, und nur das Kaliumsalz läfst sich in mikroscopischen kurzen Nadeln krystallisiren. Die sauren Salze konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

In der Lösung der freien Säure bewirkt essigsaures Blei eine weifse flockige Fällung. In der Lösung der neutralen Alkalisalze bewirken Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorzink und Kupferchlorid keine, Silber- und Bleisalze weifse flockige Fällungen, die in der freien Säure oder in den Alkalisalzen löslich sind, die der Bleisalze indessen erst in der Wärme. Die Säure reducirt erst beim Kochen der ammoniakalischen Lösung Silber; sie verhindert die Fällung des Eisenoxydes durch Alkalien.

Citraweinsaures Baryum. — Ueberschüssiges Barytwasser fällt dieses Salz aus der freien Säure als flockigen, beim Kochen mit der Flüssigkeit körnig-krystallinisch werdenden Niederschlag, Analyse 1, fast vollständig aus; befreit man das Filtrat durch Kohlensäure von dem überschüssigen Baryt, so erhält man durch Abdampfen dasselbe Salz als durchsichtige amorphe Masse, Analyse 2, die sich wie auch der Niederschlag beim Kochen in Wasser leicht löst. Das Salz ist in Alkohol unlöslich.

Bei 100° getrocknet gab das Salz :

1. 0,2680 Grm. Substanz lieferten 0,2086 schwefelsaures Baryum, und durch Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,5542 Grm. 0,4050 Kohlensäure und 0,1097 Wasser.
2. 0,5530 Grm. gaben 0,3540 kohlensaures Baryum, und 0,4950 Grm. 0,3623 Kohlensäure und 0,0956 Wasser.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$C_5H_6Ba_2O_6$
Kohlenstoff	19,93	19,96	20,06
Wasserstoff	2,20	2,15	2,01
Baryum	45,77	45,56	45,81
Sauerstoff	—	—	32,12
			100,00.

Das Baryumsalz löst sich leicht in der freien Säure oder deren Alkalisalzen, ohne aber krystallisirbare saure oder Doppelsalze zu bilden.

Citraweinsaures Blei. — Wird als voluminöser, beim Kochen mit der Flüssigkeit körnig werdender Niederschlag aus der freien Säure oder den neutralen Alkalisalzen durch essigsaures Blei gefällt. Das Salz löst sich erst beim Kochen reichlich in der freien Säure, dem neutralen Kaliumsalz oder auch in Essigsäure, und scheidet sich grofsentheils aus diesen Lösungen beim Erkalten in mikroscopischen Kugeln und kurzen Prismen wieder ab.

0,2792 Grm. des Salzes gaben 0,2306 schwefelsaures Blei; durch Verbrennung mit chromsaurem Blei lieferten 0,2314 Grm. Salz 0,1366 Kohlensäure und 0,0377 Wasser und 0,6854 Grm. Salz 0,4071 Kohlensäure und 0,1098 Wasser.

Kohlenstoff	16,10	16,19	16,25
Wasserstoff	1,81	1,78	1,62
Blei	56,44	—	56,14
Sauerstoff	—	—	25,99
			100,00.

Aus der Lösung des Bleisalzes in dem Kaliumsalze fällt Ammoniak ein basisches Salz als voluminöse weifse Masse. Dasselbe gab bei 100° getrocknet : 0,8822 Grm. Substanz

0,9056 schwefelsaures Blei, entsprechend 70,15 pC. Blei; die Formel $C_5H_6Pb_2O_6$, Pb_2O verlangt 69,97 pC. Blei. Das Salz ist daher vielleicht das eigentlich neutrale $C_5H_4Pb_4O_6$, H_2O.

Citraweinsaures Silber ist ein sehr voluminöser Niederschlag, der sich in siedendem Wasser fast ohne Färbung reichlich löst und beim Erkalten in mikroscopischen zu Kugeln vereinigten gekrümmten Nadeln krystallisirt. Seine Lösung in Ammoniak scheidet beim Kochen flockiges metallisches Silber ab.

Ich habe versucht, die Citraweinsäure aus Citraconsäure durch Behandlung mit Baryumsuperoxyd darzustellen; es fand indessen auf keine Weise eine Addition der Elemente von Wasserstoffsuperoxyd statt, und die Citraconsäure bleibt sogar fast ganz unzersetzt.

Wasserstoffsuperoxyd wirkt in möglichst concentrirter chlorwasserstoffsauren Lösung auf *Amylen* ziemlich leicht ein. Das Amylen verschwindet nach wochenlangem Stehen unter häufigem Schütteln und der starke Geruch nach Amylenchlorhydrat tritt auf; letzteres kann der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether leicht entzogen werden. Die rückständige Flüssigkeit liefert nach Entfernung der Salzsäure durch Behandlung mit Silberoxyd und Verdampfen des Filtrates im luftverdünnten Raume eine dickflüssige eigenthümlich bitter schmeckende Flüssigkeit, die, da ihre Menge zu klein war, um daraus mit Sicherheit reines Amylenoxydhydrat zu erhalten, durch Behandlung mit Halbchlorschwefel in Amylenchlorhydrat verwandelt wurde *), welches so gewonnen dieselben Eigenschaften und den Chlorgehalt des früher von mir

---

*) In der diese Annalen CXXIV, 257 für das Aethylenchlorhydrat angegebenen Weise.

erhaltenen Amylenchlorhydrates zeigte. Durch diesen Versuch ist also die Addition von Wasserstoffsuperoxyd an Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und die Synthese der zweisäurigen Alkohole auf diesem Wege ebenfalls erwiesen.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche ist mir mein Assistent, Herr Dr. Schacht, sehr behülflich gewesen, wofür ich ihm bestens danke.

Ueber eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n}O_2$;

von *Demselben*.

Die in der Natur vorkommenden Fette zeigen, so weit bis jetzt bekannt, eine wenig wechselnde Zusammensetzung. Besonders gilt diefs von den thierischen Fetten, deren Hauptmasse die intermediären Aether von Palmitin- und Stearinsäure neben denen einiger wenigen Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ ausmachen; nur das Bienenwachs macht hiervon durch seinen Gehalt an Cerotinsäure eine Ausnahme.

Im Folgenden ist das Vorkommen einer neuen Säure, die ich *Hyänasäure* nennen will, nachgewiesen, welches noch durch den hohen Kohlenstoffgehalt dieser Säure, $C_{25}H_{50}O_2$, an Interesse gewinnt. Die Säure findet sich in dem Inhalte der Analdrüsentaschen von *Hyaena striata*, einer Fettmasse von der Consistenz und dem Aussehen der Butter. Das Material zu dieser Untersuchung verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Pagenstecher *).

*) Herr Prof. Pagenstecher hat die Güte gehabt, mir über diese Substanz noch folgende Mittheilung zu machen. „Das betreffende

Das Secret zeigte sich unter dem Mikroscop aus Fettkügelchen zusammengesetzt, löst sich in Alkohol sehr wenig, in Aether leicht, wobei nur Spuren von Häutchen zurückbleiben, und besitzt im frischen Zustande einen schwachen Moschusgeruch, der aber beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen sehr stark hervortritt. Die Ursache dieses Moschusgeruches aufzufinden, gelang nicht; bei der Destillation mit Wasser wurde als Destillat nur reines Wasser erhalten; der Auszug mit Alkohol enthielt nichts als die ursprüngliche Fettsubstanz. Der Versuch zeigte aufserdem, dafs die Substanz keine nachweisbare Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure enthält, sondern nur besteht aus Glyceriden von Hyäna-, Palmitin- und Oel-Säure *), wovon die erstere in geringster Menge vorhanden ist. — Da bei der Verseifung des Fettes der Moschusgeruch sehr deutlich her-

---

Thier war in einer Menagerie gestorben, nachdem es sich die Hälfte des Schwanzes abgebissen hatte. Die Section zeigte Wassererguſs in den Rückenmarkshäuten und an zahlreichen Stellen Wucherprocesse auf den Knochen, besonders am Schultergelenk und Wirbeln. Es mag sein, dafs solche Processe den Reiz veranlafsten, der das Thier bewog, den Schwanz abzunagen, und dafs diese Verletzung die Erkrankung der Rückenmarkshäute bedingte. Das in den Aftertaschen enthaltene Secret war übrigens so massenhaft, dafs man auch dieses bei den Ursachen des Reizes zu dem übrigens bei Menageriethieren so häufigen Abnagen des Schwanzes vielleicht mit in Rechnung bringen darf. Es liegt keine Veranlassung vor, die Qualität des gefundenen Secretes für krankhaft zu halten, für die Quantität fehlen die Vergleiche. Frisch herausgenommen bildete das Secret in jeder der beiden Taschen eine mehr als ganseigrofse Masse von sehr blafsgelber Farbe, glatter Oberfläche und schwachem Moschusgeruche, und fiel so sofort sehr auf im Vergleiche mit den Secreten, welche man an derselben Stelle bei anderen Raubthieren findet, so namentlich mit der bräunlichen, flüssigen, furchtbar stinkenden Absonderung marderartiger Thiere.«

*) Stearinsäure kann höchstens in sehr kleinen Mengen vorhanden sein.

vortritt, so wurde sie mit Barythydrat im Destillationsgefäfse vorgenommen. Das Destillat zeigte einen äufserst schwachen Moschusgeruch, verhielt sich aber sonst als reines Wasser. Die von den Barytsalzen getrennte wässerige Flüssigkeit wurde durch Kohlensäure vom Baryt befreit und nach Entfärbung mit Thierkohle im luftverdünnten Raume verdampft; der Rückstand war reines Propylglycerin, was auch noch durch Behandlung desselben mit Halbchlorschwefel und Untersuchung des erhaltenen Dichlorhydrins nachgewiesen wurde.

Zur Darstellung der Hyänasäure löst man die aus den durch Verseifung des Fettes erhaltenen Baryum- oder Natriumsalzen abgeschiedenen Säuren in ihrem doppelten Volum heifsem, absolutem Alkohol, sammelt nach mehrtägigem Stehen die ausgeschiedene feste Säure und prefst stark zwischen Fliefspapier. Das Filtrat enthält noch erhebliche Mengen davon, die man gewinnt durch Ausfällen der heifsen, mit Essigsäure angesäuerten alkoholischen Lösung durch essigsaures Blei, wobei kein ölsaures Blei mit gefällt wird. Die aus den Bleisalzen durch Digestion mit sehr verdünnter Salpetersäure abgeschiedenen Säuren werden mit den zuerst gewonnenen nochmals aus heifsem Alkohol umkrystallisirt; die Mutterlauge von dieser Krystallisation benutzte ich zur Nachweisung der Palmitinsäure, indem die stark mit Alkohol verdünnte heifse Flüssigkeit nach Zusatz von wenig Essigsäure mit sehr verdünnter Lösung von essigsaurem Blei versetzt wurde, bis etwa die Hälfte der in Lösung befindlichen Säuren abgeschieden war. Das Filtrat von dieser Fällung, die noch zur Darstellung von Hyänasäure diente, gab durch weitere Fällung mit essigsaurem Blei in gelinder Wärme einen Niederschlag von reinem *palmitinsaurem* Blei; die daraus abgeschiedene Säure zeigte die für die Palmitinsäure bekannte Krystallform und Schmelzpunkt; aufserdem wurde der Bleigehalt des Bleisalzes bestimmt.

In der eben angegebenen Weise verfährt man auch, um aus der noch stark mit Palmitinsäure gemengten Hyänasäure diese durch fractionirte Fällung rein zu erhalten. Man fällt zuerst etwa ein Drittel des Säure, und aus der wieder abgeschiedenen etwa die Hälfte dieses Theils durch essigsaures Blei. Der zuletzt erhaltene Niederschlag ist nach wiederholtem Ausziehen mit heifsem Alkohol reines hyänasaures Blei, die Analyse ergab 21 bis 21,5 pC. Blei, die daraus durch Digestion mit sehr verdünnter Salpetersäure abgeschiedene Säure zeigt aber noch einen um etwa 1° zu niedrigen Schmelzpunkt; man erhält sie ganz rein durch Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol.

Die reine *Hyänasäure* gleicht am meisten der Cerotinsäure; sie unterscheidet sich wie diese von den Säuren derselben Reihe mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte durch ihre geringe Löslichkeit in kaltem absolutem Alkohol; aus der Lösung in siedendem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in Körnern ab, die unter dem Mikroscope als Gruppen sehr feiner meist gekrümmter Nadeln erscheinen; aus Aether, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie ähnlich in deutlicheren Krystallen. Beim Erwärmen wird sie lange vor dem Schmelzen wachsartig weich und läfst sich durch Kneten schon bei 75° als eine halbflüssige undurchsichtige Masse erhalten, besonders wenn sie kurz vorher längere Zeit geschmolzen war. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 77 bis 78°; beim Erkalten wird sie bei 75° wachsartig und erst bei mittlerer Temperatur wieder hart und zerreiblich; unter dem Mikroscop zeigt die erstarrte Säure dieselben Formen, wie die aus Alkohol krystallisirte.

Die Analyse der Säure und ihrer Salze ist schwierig, insofern es hier nöthig erscheint, die Bestimmungen mit aller nur möglichen Genauigkeit auszuführen; es verlangt z. B.

die Formel $C_{24}H_{18}O_2$ 78,27 pC. Kohlenstoff und 13,04 pC. Wasserstoff, so dafs ein Fehler von 0,15 pC. Kohlenstoff das Resultat der Analyse unsicher macht und die Wasserstoffbestimmung überhaupt gar keine Entscheidung zuläfst. Die besten Resultate, wie sie unten angegeben sind, habe ich erhalten durch Verbrennung mit chromsaurem Blei in sehr langen Röhren *). Um mich sicher von der Reinheit der Säure zu überzeugen, habe ich dieselbe fractionirt durch essigsaures Blei gefällt und die aus jeder der verschiedenen Fällungen abgeschiedene Säure für sich analysirt und für sich zur Darstellung von zur Analyse bestimmten Salzen benutzt. Die Analyse der freien Säure ergab :

	Angewandt	Kohlensäure	Wasser
1.	0,2064	0,5934	0,2372
2.	0,1553	0,4468	0,1870
3.	0,3652	1,0502	0,4333
4.	0,3585	1,0330	0,4274

	Gefunden				Berechnet nach der Formel $C_{25}H_{50}O_2$
	1.	2.	3.	4.	
Kohlenstoff	78,41	78,47	78,43	78,56	78,52
Wasserstoff	12,77	13,39	13,18	13,24	13,09
Sauerstoff	—	—	—	—	8,39
					100,00

Die alkoholische Lösung der Säure reagirt sauer; ihre in Wasser unlöslichen Salze werden durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt. Um letztere rein zu erhalten müssen die durch essigsaure Salze in der heifsen alkoholischen Lösung der Säure erzeugten Fällungen sorgfältig mit Alkohol und darauf einige Male mit wenig Wasser gewaschen wer-

*) Ich bin meinem Assistenten, Herrn Dr. Schacht, sehr zu Dank verpflichtet, für den Eifer, mit dem er eine grofse Zahl der für diese Untersuchung nöthigen zahlreichen Analysen ausgeführt hat.

den. Die Salze von Kalium und Natrium zeigen die Eigenschaften sehr fester Seifen, und lösen sich nur in sehr wenig Wasser beim Erwärmen klar auf, während bei geringer Verdünnung schon saures Salz gefällt wird; ebenso werden auch die in Wasser unlöslichen Salze, selbst das Bleisalz, durch Behandlung mit viel Wasser unter Verlust von Metalloxyd in saure Salze verwandelt.

Das *Calciumsalz* ist ein weifses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver, das sich sehr wenig in siedendem absolutem Alkohol löst und bei 85 bis 90° zu einer halbfesten durchsichtigen Masse zusammenschmilzt.

Die Analyse ergab aus 0,3215 Grm. Substanz 0,8806 Kohlensäure und 0,3594 Wasser, und aus 0,8458 Grm. Substanz 0,1015 kohlensaures Calcium *).

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_{25}H_{49}CaO_2$
Kohlenstoff	74,69	74,82
Wasserstoff	12,43	12,22
Calcium	4,80	4,99
Sauerstoff	—	7,97
		100,00.

Das *Bleisalz* der Hyänasäure ist ein weifser, sehr voluminöser Niederschlag, der sich in siedendem absolutem Alkohol sehr wenig löst und beim Erkalten in aus mikroscopischen

*) Bei Analyse der Salze mufs die durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure abgeschiedene Säure durch Auflösen in Alkohol, Zusatz von etwas Salpetersäure und Abscheidung der Säure durch Verdünnen mit Wasser von den letzten Spuren des Metalles befreit werden; bei dem Bleisalze wurden die vereinigten Lösungen von salpetersaurem Blei durch Abdampfen mit etwas überschüssiger Schwefelsäure völlig von Salpetersäure befreit, das schwefelsaure Blei gewogen, und so sehr genaue Bleibestimmungen erhalten.

Nadeln bestehenden Körnern abscheidet. Der beim Sieden mit Alkohol sich nicht lösende Theil sintert zu halbgeschmolzenen Massen zusammen.

Bei der Analyse gaben 0,2597 Grm. Substanz 0,5879 Kohlensäure und 0,2347 Wasser; 0,5895 Grm. Substanz 0,1820 und 0,6842 Grm. Substanz 0,2122 schwefelsaures Blei.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $C_{25}H_{40}PbO_2$
Kohlenstoff	61,73	—	61,89
Wasserstoff	10,04	—	10,11
Blei	21,10	21,19	21,39
Sauerstoff	—	—	6,61
			100,00.

Ueber die Eigenthümlichkeit und Zusammensetzung der Hyänasäure und die Zusammensetzung der Fettsubstanz, worin sie vorkommt, läfst die Untersuchung keinen Zweifel; es blieb aber noch zu entscheiden, ob die Hyänasäure in dem Fette des Thieres überhaupt, oder vielleicht nur in dem beschriebenen Secrete vorkommt. Leider konnte zur Zeit der Auffindung der Hyänasäure nur noch eine sehr kleine Menge eines schon theilweise veränderten Fettes vom Skelett des Thieres gesammelt werden. Aus diesem Fette wurde in ähnlicher Weise wie oben beschrieben eine kleine Menge einer bei 70 bis 72° schmelzenden Säure erhalten, deren Bleisalz bei der Analyse 21,6 pC. Blei ergab. Durch diesen Versuch ist es daher wahrscheinlich gemacht, dafs die Hyänasäure in dem Fette des Thieres überhaupt vorkommt.

Untersuchungen über die durch negative Radicale ersetzbaren Wasserstoffatome mehräquivalentiger organischer Säuren;

von *Johannes Wislicenus.*

Vorzüglich seit dem Jahre 1860 ist eine Reihe von Thatsachen bekannt geworden, welche gewisse allgemeine Aehnlichkeiten zwischen der Milchsäure und einigen mehrbasischen organischen Säuren, namentlich Aepfelsäure und Weinsäure, ergeben haben.

So wies zunächst R. Schmitt *) nach, dafs mit Hülfe von Jodwasserstoff, durch welchen Lautemann **) die Milchsäure in Propionsäure verwandelt hatte, Aepfelsäure und Weinsäure sich zu Bernsteinsäure reduciren lassen. Bald darauf machte Dessaignes ***) dieselbe Beobachtung bei der Behandlung einer Weinsäurelösung mit Zweifach-Jodphosphor und bemerkte gleichzeitig, dafs bei Einwirkung nur der Hälfte jener Jodwasserstoffmenge, welche zur Verwandlung der Weinsäure in Bernsteinsäure erforderlich ist, dieselbe nur zu Aepfelsäure reducirt wird :

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + 2\,HJ = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} + H_2O + J_2$$

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + 2\,HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} + H_2O + J_2$$

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} + 2\,HJ = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + H_2O + J_2$$

$$C_4H_6O_6 + 4\,HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4} + 2\,H_2O + J_4$$

---

*) Diese Annalen CXIV, 106.

**) Diese Annalen CXIII, 217.

***) Compt. rend. L, 759 (diese Annalen CXVII, 134).

Noch in demselben Jahre wurden diese Beziehungen durch den umgekehrten Weg der Verwandlung von Bernsteinsäure in Weinsteinsäure und Aepfelsäure weiter bestätigt. Perkin und Duppa *) führten nämlich die von ihnen entdeckte Dibrombernsteinsäure durch einfaches Kochen ihres Silbersalzes in Weinsäure über :

$$\underset{\text{Silberdibromsuccinat}}{C_4H_2Br_2Ag_2O_4} + 2\,H_2O = \underset{\text{Weinsäure.}}{C_4H_6O_6} + 2\,AgBr$$

Gleichzeitig mit den beiden englischen Chemikern führte Kekulé **) dieselbe Metamorphose aus und zeigte überdiefs noch, dafs Monobrombernsteinsäure sich durch Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd in Aepfelsäure verwandeln läfst :

$$2\,C_4H_5BrO_4 + Ag_2O + H_2O = 2\,C_4H_6O_5 + 2\,AgBr.$$

Ganz auf analogem Wege ist bekanntlich schon früher die Monochloressigsäure in Glycolsäure verwandelt worden und kann aus Chlorpropionsäure die Milchsäure gewonnen werden.

Kolbe ***) betrachtet daher die Aepfelsäure als Oxybernsteinsäure :

$$2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},\ O_2,$$

die Weinsäure als Dioxybernsteinsäure :

$$2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},\ O_2,$$

wie er schon früher der Milchsäure, als Oxypropionsäure, die Formel

$$HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)[C_2O_2],\ O$$

ertheilt hat.

---

*) Quarterly Journ. XIII, 102 (diese Annalen CXVII, 130).

**) Diese Annalen CXVII, 120.

***) R. Schmitt, daselbst CXIV, 106.

Kekulé *) dagegen betrachtet die Aepfelsäure als dreiatomig-zweibasische Säure :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\Theta_2\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3,$$

die **Weinsäure** als vieratomig-zweibasische Säure

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2\Theta_2\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4,$$

und knüpft daran Vermuthungen über die betreffende Natur der Citronensäure und Schleimsäure. Erstere ist nach ihm vieratomig-dreibasisch, letztere sechsatomig-zweibasisch :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\Theta_3\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C_6H_4\Theta_2\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$$

Citronensäure   Schleimsäure.

Auch von anderer Seite her suchte man die Frage nach der Basicität der erwähnten Säuren, zu denen noch die der Schleimsäure isomere Zuckersäure tritt, zu lösen. Als **Heintz** **) die Existenz eines Bleisaccharates von der Formel $C_6H_4Pb_6\Theta_8$ nachgewiesen hatte, erklärte er die bisher für zweibasisch gehaltene Zuckersäure als sechsbasische Säure, die Weinsäure dagegen für vierbasisch, da sie in ein Bleisalz von der Formel $C_4H_2Pb_4\Theta_6$ verwandelt werden kann. **Krug** ***) dehnte die Darstellung solcher eigentlich hyperbasischer Bleisalze auch auf die Aepfelsäure, nach ihm $\left.\begin{matrix}C_4H_2\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_4$, Schleimsäure $\left.\begin{matrix}C_6H_4\Theta_2\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$, Citronensäure $\left.\begin{matrix}C_6H_4\Theta_3\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ u. s. w. aus. In neuester Zeit endlich ist H. **Schiff** †) auf Grund fremder wie eigener Untersuchungen zu ähnlichen Schlüssen und mit theilweisem Anschlufs an **Kolbe's** Anschauungsweise für die betreffenden Körper zu folgenden Formeln gelangt :

---

*) a. a. O.

**) Pogg. Ann. CXI, 165.

***) Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften XVIII, 209.

†) Diese Annalen CXXV, 129.

$\left.\begin{matrix} C_2H_2 . C_2O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$ Weinsäure $\left.\begin{matrix} C_3H_4 . C_3O_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$ Citronensäure $\left.\begin{matrix} C_4H_4 . C_2O_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6$ Schleimsäure.

Man ersieht aus dieser kurzen Zusammenstellung, dafs sich die Ansichten über die Natur der genannten Säuren eben so wenig bisher haben vereinigen lassen, wie die über die Constitution der Milchsäure aufgestellten Hypothesen.

Ich habe vor Kurzem *) den Versuch gemacht, die einander widersprechenden Ansichten von Städeler, Kolbe und A. Wurtz über die Constitution der Milchsäure in einer allen Thatsachen entsprechenden, die Vorzüge jeder der drei Theorien in sich fassenden Anschauung zu vereinigen, und habe dieser letzteren in der Milchsäureformel

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{C_2H_4} \end{matrix}\right\} O \\ \overset{''}{CO} \end{matrix}\right) \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Ausdruck gegeben, auf welche mich, neben dem Gesammtverhalten der Milchsäure, neue synthetische Darstellungsweisen derselben leiteten. Die Milchsäure enthält danach aufser dem negativ diaffinen Radicale Carbonyl, welches die Ursache der sauren Eigenschaften aller rein organischen Säuren zu sein scheint, noch ein positives diaffines Alkoholradical C_2H_4. Diese beiden Radicale sind aneinander mit je einem Aequivalenzwerthe, also der Hälfte ihrer ganzen chemischen Neutralisationsfähigkeit, gebunden, während je der andere Aequivalenzwerth seine chemische Neutralisation im Sinne des Wassertypus durch Verbindung mit HO findet. Das eine der beiden extraradicalen Wasserstoffatome, dem negativen Carbonyl verbunden, ist eben defshalb positiv, d. h. durch basische Metalle leicht vertretbar; während das andere, mit

*) Diese Annalen CXXVIII, 1.

dem positiven Radicale C_2H_4 vereinigte, ebendefshalb vorwiegend negativer Natur ist, d. h. leichter durch Säureradicale als durch basische Metalle ersetzt werden kann : es verhält sich wie ein extraradicales Alkoholwasserstoffatom.

Durch ähnliche Betrachtung läfst sich meiner Ueberzeugung nach auch für die sogenannten Fruchtsäuren, wie überhaupt für alle Säuren von höherer Atomigkeit als ihre entschieden ausgesprochene Basicität, eine Vereinigung der heterogenen Anschauungen, soweit dieselben in den Thatsachen begründet sind, und damit eine bessere Einsicht in die Natur und Beziehungen aller dieser Körper erreichen.

Ich habe zunächst eine Reihe von Untersuchungen zur Ermittelung der Anzahl von solchen Wasserstoffatomen innerhalb der Molecule dieser Säuren, welche nicht wohl durch basische Metalle, sondern namentlich leicht durch negative Radicale substituirt werden können, angestellt und zum Theil in meinem Laboratorium anstellen lassen. Die Methode war dieselbe wie die bei der Milchsäure *) angewendete Einwirkung von Chloracetyl auf die neutralen Aether der betreffenden Säuren. In Folgendem theile ich die ersten, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Schleimsäure betreffenden Resultate mit.

1. *Aepfelsäure.*

Ist die Aepfelsäure in der That, wie Kekulé sie ansieht, eine dreiatomig-zweibasische Säure, nach Kolbe eine zweibasische Monoxysäure, so mufs sie, aufser den beiden bei der Salzbildung durch Metalle vertretbaren positiven Wasserstoffatomen, noch *ein* durch negative Radicale ersetzbares drittes Wasserstoffatom enthalten — nach meiner Ueberzeugung ein

*) Diese Annalen CXXV, 57.

extraradicales Alkoholwasserstoffatom in einem unvollkommenen Alkoholmolecul, welches, an Carbonyl gebunden, dasselbe zum Theil neutralisirt. Entsprechend der Formel der Milchsäure schreibe ich den von Kolbe für Aepfelsäure gegebenen Ausdruck

$$2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},\ O_2$$

in

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{'''}{C_2}H_3\end{matrix}\right\}\overset{''}{O}\\ \overset{''}{C}O\overset{''}{C}O\end{matrix}\right)''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

um, löse also das zweiatomige Radical „Oxyäthylen" auf in ein als näheres Radical zweiatomig wirkendes unvollkommenes Alkoholmolecul des an sich dreiäquivalentigen positiven Alkoholradicales $\overset{'''}{C_2}H_3$, welches dem Glyceryl wahrscheinlich homolog ist. Dadurch ist nicht allein die Bibasicität der Aepfelsäure, sondern gleichzeitig auch ihre von Kekulé zuerst erwähnte Dreiatomigkeit vollkommen erklärt, wie auch ihre Entstehung aus und Reducirbarkeit zu Bernsteinsäure

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2}H_4\\ \overset{''}{C}O\overset{''}{C}O\end{matrix}\right)''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

verständlich.

Die Existenz nur eines durch negative Radicale vorzugsweise leicht substituirbaren Wasserstoffatomes liefs sich auf das Bestimmteste durch die Einwirkung von Chloracetyl auf den neutralen Aepfelsäureäther nachweisen. Dieser, das Diäthylmalat, war nach dem Verfahren von Demondésir dargestellt worden. Zur Entfernung flüchtiger Beimengungen (Wasser, Alkohol und Aether) wurde er zunächst längere Zeit im Wasserbade erhitzt und später bis zu constant bleibendem Gewicht im luftleeren Raume ausgetrocknet, wozu etwas mehr als zwei Monate Zeit erforderlich war.

Ein Molecul des reinen Diäthylmalates wurde zunächst mit zwei Moleculen Chloracetyl vermischt. Unter freiwilliger, ziemlich starker Erwärmung trat bald heftige Entwickelung von Chlorwasserstoff ein. Nachdem diese beendet war, wurde das Gemisch in einer am oberen Ende zu langem dickwandigem Capillarrohr ausgezogenen zugeschmolzenen Glasröhre eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt. Durch Anschmelzen des Capillarrohres nach dem Erkalten wurde dasselbe unter schwachem Druck geöffnet *). Nach neuem Verschlufs abermals eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, öffnete sich die Röhre beim Anschmelzen nicht mehr. Die Einwirkung war also schon bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich beendet gewesen.

Beim Uebergiefsen des Röhreninhaltes mit Wasser erhitzte sich derselbe beträchtlich unter Chlorwasserstoffentwickelung, ein Theil ging als Essigsäure und Salzsäure in wässerige Lösung über, während etwas mehr als die Hälfte der ursprünglichen Flüssigkeit sich als ölige Schicht unter dem Wasser ansammelte. Es war daher ein grofser Theil des angewendeten Chloracetyls unverändert geblieben.

Die Gröfse der Einwirkung wurde nun durch einen quantitativ-synthetischen Versuch bestimmt.

6,62 Grm. völlig reinen Aepfelsäureäthers wurden in einer Retorte mit langem, aufwärts gerichtetem, gut gekühltem Halse mit 6 Grm. Chloracetyl vermischt, nach dem Ende der

---

*) Diese Vorrichtung erlaubt, bei gehöriger Länge des Capillarrohres, öfteres Oeffnen und Schliefsen zugeschmolzener Glasröhren Behufs genauer Erkennung der Beendigung eines von Gasentwickelung begleiteten Processes. Zugleich kann bei zu massenhafter Gasbildung durch wiederholtes Oeffnen nach *kurzen* Zwischenräumen übermäfsige Steigerung des Druckes und dadurch bedingte Explosion leicht vermieden werden.

freiwilligen Einwirkung in gleicher Stellung eine Stunde lang zum Sieden erhitzt und hierauf das überschüssige Chloracetyl aus dem Oelbade, unter schliefslicher Steigerung der Temperatur bis auf 110°, abdestillirt. Der Retorteninhalt wurde dann in eine tarirte Porcellanschale gebracht, mit wasserfreiem Aether genau nachgespült, dieser verdunstet und das Ganze endlich im Luftbade auf 100 bis 110° erwärmt, bis nach viertelstündigem Erhitzen zwischen zwei Wägungen kein Gewichtsverlust mehr bemerkt wurde. Ich erhielt so von dem neuen Aether 8,05 Grm. Unter der Voraussetzung, dafs *ein* Atom Acetyl an die Stelle von einem Atom Wasserstoff tritt, sollte die aus 6,62 Grm. des Aepfelsäureäthers $C_8H_{14}O_5$ entstehende Menge des neuen Aethers $C_{10}H_{16}O_6$ 8,08 Grm. betragen. Die gefundene Zahl stimmt also mit der Erwartung so genau wie nur gewünscht werden kann überein.

Zur vollkommenen Reindarstellung des Aethers wurden mehrere gesondert mit nur geringem Ueberschufs an Chloracetyl bereitete Portionen vereinigt, durch Erhitzen bis auf 100° das Chloracetyl fast vollständig ausgetrieben, der Rückstand in Alkohol gelöst und aus diesem durch Wasser gefällt. Das Lösen und Fällen wurde öfters wiederholt, bis die Substanz keine Spur von Chlor mehr enthielt. Von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, wurde die ölige Schicht mehrere Tage lang neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe gelassen und dann von Neuem längere Zeit auf 110° erhitzt. Es zeigte sich, dafs auf diese Weise geringe Mengen von Wasser und Alkohol hartnäckig zurückgehalten wurden. In diesem Zustande kann indessen absolute Reinigung leicht durch fractionirte Destillation erreicht werden. Während des Erhitzens in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer begann die Flüssigkeit zwischen 110 und 120° einige Bläschen zu entwickeln. Das Thermometer stieg indessen sehr schnell,

während nur wenige Tropfen übergingen, über 250°; bis 260° war mit Ausnahme eines ganz geringen braunen Rückstandes Alles übergegangen. Das zwischen 250 und 260° aufgesammelte Product zeigte bei nochmaliger Destillation constant 258°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,2549 Grm. lieferten 0,1611 Grm. Wasser (0,017900 Grm. Wasserstoff) und 0,4815 Grm. Kohlensäure (0,131318 Grm. Kohlenstoff).

II. 0,2549 Grm. gaben 0,1608 Grm. Wasser (0,017867 Grm. Wasserstoff) und 0,4822 Grm. Kohlensäure (0,131509 Grm. Kohlenstoff).

Diese Resultate bestätigen durchaus die erwartete Zusammensetzung :

	berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{10}	120	51,72	51,52	51,59
H_{16}	16	6,90	7,02	7,01
O_6	96	41,38	41,46	41,40
	232	100,00	100,00	100,00.

Das *Diäthyl-Acetylomalat* **oder der** *Acetyloäpfelsäureäthyläther*

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ \overset{'''}{C_2H_3}\end{matrix}\right\}\overset{''}{O} \\ \overset{''}{C}O\overset{''}{C}O\end{matrix}\right)'' \\ 2\,C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

ist in reinem Zustande ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, von schwachem, angenehm ätherartigem Geruch, bitterem Geschmack, in jedem Verhältnifs mischbar mit Alkohol und Aether, unlöslich dagegen in kaltem Wasser. Von heifsem Wasser wird der Körper etwas aufgenommen und beim Erkalten unter Trübung, die sich nach einigem Stehen zu Tröpfchen ansammelt, wieder abgeschieden. Der corrigirte Siedepunkt liegt bei 729mm Barometerstand bei 265,7°. Einmal auf diese Temperatur gebracht, destillirt der Aether

aufserordentlich schnell — die latente Verdampfungswärme scheint daher nur gering zu sein.

Zur Controle der Zusammensetzung wurde schliefslich noch eine Acetylbestimmung ausgeführt.

2,6125 Grm. des Diäthyl-Acetylomalates wurden mit verdünnter Kalilauge in geringem Ueberschufs bis zur vollständigen Lösung gekocht, das freie Kali mit Kohlensäure neutralisirt, die Flüssigkeit im Wasserbade möglichst zur Trockne gebracht und der Rückstand vollständig mit absolutem Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne verdampft und noch einmal in absolutem Alkohol gelöst. Von einem geringen Rückstande durch Filtration und genaues Auswaschen mit absolutem Alkohol getrennt, blieb beim Verdunsten reines Kaliumacetat mit allen seinen characteristischen Eigenschaften zurück. Dasselbe wurde vorsichtig geschmolzen und gewogen. Seine Menge betrug 1,0960 Grm. oder 41,95 pC., während nach der Berechnung aus 2,6125 Grm. $\mathrm{C_{10}H_{16}O_6}$ 1,10356 Grm. oder 42,24 pC. $\mathrm{C_2H_3KO_2}$ erhalten werden sollten.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand enthielt Kaliumcarbonat und Kaliummalat, welches namentlich durch sein Verhalten zu Chlorcalcium entschieden als solches erkannt wurde.

2. *Weinsäure.*

Die Kolbe'sche Formel der als Dioxybernsteinsäure gedachten Weinsäure

$$2\,\mathrm{HO}\,.\,\mathrm{C_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{HO_2}\\ \mathrm{HO_2}\end{matrix}\right)''\begin{bmatrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{C_2O_2}\end{bmatrix},\ \mathrm{O_2}$$

läfst sich, in entsprechender Weise wie dieses für die Aepfelsäure in Vorstehendem geschehen, in den Ausdruck

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H_2\\ \overset{''''}{C_2}H_2\end{array}\right\}\overset{''}{\Theta_2}\\ \overset{''}{C}\Theta\overset{''}{C}\Theta\end{array}\right)''\\ \quad H_2\end{array}\right\}\Theta_2$$

umschreiben. Wie die von Kekulé aufgestellte und von Krug adoptirte Formel zeigt derselbe vier extraradicale Wasserstoffatome, läfst aber sofort erkennen, warum nur zwei von diesen bei der Salzbildung ohne Schwierigkeit durch Metalle vertreten werden können.

Aufser durch die Thatsache der Reducirbarkeit zu Bernsteinsäure wird die gegebene Formel namentlich durch die Umwandlung der Bernsteinsäure in Weinsäure, analog der der Propionsäure zu Milchsäure, durch die Zwischenglieder gechlorter und gebromter Producte gestützt :

$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C_2H_5\\ \overset{''}{C}\Theta\end{array}\right)\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}Cl\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{array}\right\}\\ \overset{''}{C}\Theta\end{array}\right)\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{array}\right\}\Theta\\ \overset{''}{C}\Theta\end{array}\right)\\ H\end{array}\right\}\Theta$
Propionsäure	Chlorpropionsäure	Milchsäure
$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\overset{''}{C_2}H_4\\ \overset{''}{C}\Theta\overset{''}{C}\Theta\end{array}\right)''\\ H_2\end{array}\right\}\Theta_2$ *)	$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}Br_2\\ \overset{''''}{C_2}H_2\end{array}\right\}''\\ \overset{''}{C}\Theta\overset{''}{C}\Theta\end{array}\right)''\\ H_2\end{array}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H_2\\ \overset{''''}{C_2}H_2\end{array}\right\}\overset{''}{\Theta_2}\\ \overset{''}{C}\Theta\overset{''}{C}\Theta\end{array}\right)''\\ H_2\end{array}\right\}\Theta_2$
Bernsteinsäure	Dibrombernsteinsäure	Weinsäure.

Die Weinsäure sollte danach *zwei durch negative Radicale substituirbare Wasserstoffatome* enthalten. Dafs solche negative Wasserstoffatome innerhalb des Weinsäuremolecules wirklich existiren, ist durch einige schon früher bekannt gewordene Thatsachen bereits festgestellt worden.

---

*) Diese Bernsteinsäureformel wird durch die von Simpson (diese Annalen CXVI, 234) ausgeführte Synthese gerechtfertigt.

Dessaignes *) z. B. stellte 1857 durch Erhitzen von Weinsäure mit Benzoësäure eine neue, wie Weinsäure zweibasische Säure dar, deren Formel nach einer Metallbestimmung im Silbersalze $C_{11}H_{10}O_7$ sein mufs. Diese Säure ist danach

$$\text{Monobenzoyloweinsäure} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix} H\,.\,C_7H_5O \\ \overset{''''}{C_2H_2}\end{matrix}\right\}\overset{''}{O_2} \\ \overset{''}{CO}\,\overset{''}{CO}\end{matrix}\right)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2 .$$

Ballik **) beobachtete im Jahre darauf, dafs Weinsäure beim Erhitzen in Chloracetyl unter Chlorwasserstoffentwickelung sich in diesem löst und eine neue eigenthümliche Säure giebt, welche aber damals nicht analysirt worden zu sein scheint. Drei Jahre später endlich nahm Pilz ***) die Beobachtung Ballik's wieder auf, analysirte die neue Säure und ihre Salze und wies dadurch wenigstens das eine nach, dafs dieselbe vier Atome Kohlenstoff mehr enthält als die Weinsäure, dafs also wahrscheinlich zwei Atome Acetyl für zwei Wasserstoffatome eingetreten sind. Die Zusammensetzung der neuen Säure entsprach jedoch nicht der Formel

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix} 2\,C_2H_3O \\ \overset{''''}{C_2H_2}\end{matrix}\right\}\overset{''}{O_2} \\ \overset{''}{CO}\,\overset{''}{CO}\end{matrix}\right)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2 ,$$

sondern wurde nur zu $C_8H_8O_7$, d. h. um H_2O niedriger gefunden. Möglicherweise war die untersuchte Substanz das Anhydrid der Diacetyloweinsäure; indessen zeigen auch die analysirten Salze beträchtliche Abweichungen von der erwarteten Zusammensetzung, mit welcher nur das saure Silber-

---

*) Journ. de Pharm. XXXII, 47.

**) Journ. f. pract. Chemie LXXIV, 26.

***) Daselbst LXXXIV, 231.

salz $C_8H_9AgO_8 + H_2O$ in Uebereinstimmung gebracht werden kann.

Unter diesen Umständen, namentlich bei dem Mangel eines sicheren Nachweises, dafs bei Vertretung von zwei Atomen Wasserstoff durch Acetyl die beiden positiven Wasserstoffatome mit unveränderten Eigenschaften unberührt bleiben, war eine neue Untersuchung der Einwirkung von Chloracetyl auf Weinsäure sicher nothwendig.

Neutraler Weinsäureäther, eben so gereinigt und entwässert wie früher vom Aepfelsäureäther angegeben, wurde mit drei Moleculen Chloracetyl in starken, später zu dickwandigem Capillarrohr ausgezogenen Glasröhren gemischt und diese dann zugeschmolzen. Es trat alsbald beträchtliche Erwärmung ein. Nach vollkommenem Erkalten öffneten sich die Spitzen beim Anschmelzen unter starkem Druck, wobei der Inhalt aufschäumte und Ströme von Chlorwasserstoff entwichen. Als die Gasentwickelung völlig beendet war, wurden die Röhren wieder verschlossen und während einer halben Stunde im Wasserbade erhitzt. Beim Anschmelzen nach dem Erkalten öffnete sich die Spitze zwar auch noch, indessen nur unter sehr schwachem Drucke — aus der Oeffnung traten nur geringe Mengen von Chlorwasserstoff heraus. Nach einer weiteren halben Stunde Erhitzens endlich sank die Spitze in der Löthrohrflamme sogar etwas zusammen. Auch zwischen Weinsäureäther und Chloracetyl vollendet sich also die Einwirkung wesentlich ohne Erwärmung von Aufsen.

Das eine der Rohre, welches mit 14 Grm. Weinsäureäther und 16,01 Grm. Chloracetyl beschickt worden war, wurde darauf am oberen Ende bis zu einem Durchmesser von 5 MM. ausgezogen, dieser Hals rechtwinkelig umgebogen, durch einen kleinen, eiskalt gehaltenen Kühlapparat mit einer gleichfalls erkalteten tarirten Vorlage verbunden und das

Rohr im Wasserbade erhitzt. Das übergehende Chloracetyl, sorgfältig gesammelt, wog gerade 5 Grm. Es war daher von den angewendeten drei Moleculen Chloracetyl in der That nur eines unverändert geblieben (zu 5,5 Grm. aus den angewendeten Mengen berechnet), zwei Molecule dagegen mufsten sich mit dem Weinsäureäther umgesetzt haben, also *Diacetyloweinsäureäther* entstanden sein, da aufser Chloracetyl und Chlorwasserstoff kein einziges flüchtiges Product aufgefunden werden konnte. Namentlich wurde nach Aethylchlorür und Essigäther mit durchaus negativem Erfolge gesucht.

Der nichtflüchtige Röhreninhalt erstarrte beim Erkalten in schönen langen Nadeln und wurde von geringer brauner Färbung leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol befreit. Nach dem zweiten Male schon waren die Krystalle vollkommen farblos und durchsichtig und verbrannten auf dem Platinblech mit lebhafter leuchtender Flamme ohne Rückstand. Im lufttrockenen Zustande auf 100 bis 110° erhitzt, liefs die schon vorher geschmolzene Masse keinen Gewichtsverlust erkennen und erstarrte beim Erkalten in langen, concentrisch gruppirten Nadeln. Damit angestellte Elementaranalysen ergaben, nachdem die Abwesenheit von Chlor dargethan war, folgende Zahlen :

I. 0,2407 Grm. lieferten 0,1332 Grm. Wasser (0,0148 Grm. Wasserstoff) und 0,4411 Grm. Kohlensäure (0,1203 Grm. Kohlenstoff).

II. 0,2216 Grm. gaben 0,1213 Grm. Wasser (0,013478 Grm. Wasserstoff) und 0,4044 Grm. Kohlensäure (0,110291 Grm. Kohlenstoff).

Es wird dadurch die vermuthete Formel $C_{12}H_{18}O_8$ vollkommen bestätigt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	Mittel
C_{12}	144	49,65	49,98	49,77	49,87
H_{18}	18	6,21	6,15	6,08	6,12
O_{8}	128	44,14	—	—	44,01
	290	100,00			100,00.

Die synthetischen und analytischen Resultate wurden schliefslich durch eine Spaltungsanalyse noch bestätigt.

0,6640 Grm. wurden mit verdünnter Kalilauge fünf Stunden lang gekocht, der geringe Alkaliüberschufs durch Kohlensäure neutralisirt, das Ganze im Wasserbade zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und filtrirt. Das Filtrat wurde hierauf verdunstet, nochmals in absolutem Alkohol gelöst, von geringem Rückstand abfiltrirt, gut ausgewaschen und von Neuem zur Trockne gebracht. Es hinterblieb Kaliumacetat, welches nach vorsichtigem Schmelzen 0,4510 Grm. wog. Mit Silbernitrat wurde daraus Silberacetat in seinen characteristischen Formen dargestellt.

Die beiden Lösungsrückstände wurden vereinigt, mit Essigsäure übersättigt, so dafs alles Kaliumcarbonat in Acetat und das neutrale Kaliumtartrat in Weinstein und Acetat verwandelt wurde, und im Wasserbade vollkommen zur Trockne gebracht. Absoluter Alkohol löste nun wieder nur Acetat auf. Der rückständige Weinstein wurde auf getrocknetem Filter gesammelt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bei 110° vollkommen entwässert und gewogen. Seine Menge betrug 0,4271 Grm. Durch Reaction, Geschmack, Verbrennungsgeruch und Krystallisation aus kochendem Wasser wurde er zweifellos als solcher erkannt.

Aus 0,6440 Grm. des neuen Aethers

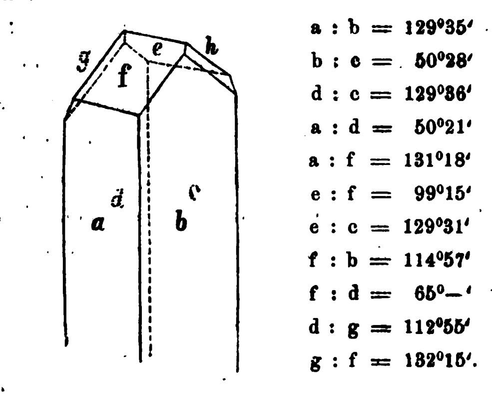
	waren erhalten :	berechnen sich :
Kaliumacetat	0,4510 Grm. od. 67,92 pC.	0,4488 Grm. od. 67,59 pC.
Monokaliumtartrat (Weinstein)	0,4270 Grm. od. 64,32 pC.	0,4304 Grm. od. 64,82 pC.

Es bleibt danach kein Zweifel, dafs das Weinsäuremolecul aufser den zwei positiven, in den Salzen durch Metalle, in den Aethern durch Alkoholradicale vertretbaren extraradicalen Wasserstoffatomen noch zwei andere enthält, welche indessen — jedenfalls durch den Gegensatz zu einem positiven Alkoholradicale — negativer Natur sind.

Der neue Diacetyloweinsäureäther, das *Diäthyl-Diacetylotartrat*

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}2\,C_2H_3O\\ \overset{''''}{C_2H_2}\end{matrix}\right\}\overset{''}{O_2}\\ \overset{''}{CO}\,\overset{''}{CO}\end{matrix}\right)''\\ 2\,C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

bildet, namentlich aus alkoholischer Lösung bei freiwilligem Verdunsten abgeschieden, gut entwickelte, wasserklare, stark lichtbrechende Krystalle, welche dem anorthischen Systeme anzugehören scheinen. Ich habe deren bis zu 5 MM. Länge erhalten. Damit vorgenommene Messungen einiger Kantenwinkel (es konnten wegen theilweiser Unebenheit einzelner Flächen nicht alle bestimmt werden) ergaben folgende Mittelwerthe aus zahlreichen, gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen :



a : b = 129°35′
b : c = 50°28′
d : c = 129°36′
a : d = 50°21′
a : f = 131°18′
e : f = 99°15′
e : c = 129°31′
f : b = 114°57′
f : d = 65°—′
d : g = 112°55′
g : f = 132°15′.

Der Aether schmilzt bei 63°,5 und erstarrt bei 54° in grofsen, radial gruppirten Strahlen. In hoher Temperatur

verflüchtigt er sich unverändert. Der Siedepunkt (corrigirt) wurde bei 726,7 MM. Barometerstand zu 288°,5 gefunden. Erst wenn sich nur noch ganz wenig in der über freiem Feuer erhitzten Retorte befand, stieg er auf 299°, wobei dann Zersetzung unter Braunfärbung eintrat.

In Capillarröhren, oder in vollkommen reinen und glatten Gefäfsen kann man die geschmolzene Masse weit unter ihren Erstarrungspunkt abkühlen, ohne dafs sie fest wird. Ein darauf geworfener Krystall macht sogleich Alles unter Erwärmung erstarren. Es wurde daher bei den Bestimmungen des Erstarrungspunktes besondere Sorgfalt darauf verwendet, im obersten, aus dem Wasserbade herausragenden Theile des Capillarröhrchens etwas ungeschmolzene Masse in Berührung mit der verflüssigten zu erhalten, um von dieser aus beim Erkalten stets eine normale Krystallisation zu Wege zu bringen.

Der neue Aether löst sich sehr leicht in Aether und kochendem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol, mit welchem er sehr leicht übersättigte Lösungen bildet. Auch in Wasser ist er etwas löslich, und zwar in kochendem leichter als in kaltem, so dafs man ihn aus ersterem gut umkrystallisiren kann. Die hier entstehenden prismatischen Krystalle sind immer weit dünner als die aus Alkohol erhaltenen, aber oft sehr lang. Aus Alkohol neuerdings umkrystallisirt, nehmen sie indessen immer wieder die ursprüngliche Form an und zeigen auch den normalen Schmelz- und Erstarrungspunkt. Nur durch lange andauerndes Kochen mit Wasser tritt eine merkliche Zersetzung ein. Die alkoholische Lösung wird beim Vermischen mit Wasser getrübt und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei sehr dünner verfilzter Nadeln, welche unveränderte Substanz sind. Bei schwachem, aber lange anhaltendem bitterem Geschmack ist

das Diäthyl-Diacetylotartrat bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen geruchlos.

3. *Citronensäure.*

Reiner, neutraler Citronensäureäthyläther wurde im trocknen Luftstrom bei 130° von Wasser und Alkohol befreit und verlor dann im luftleeren Raume nicht mehr an Gewicht. Es wurden 14,9 Grm. desselben mit einer zwei Moleculen entsprechenden Menge Chloracetyls in einem Glasrohr übereinander gegossen, dasselbe zugeschmolzen und beide Schichten dann gemischt. Eine Erhöhung der Temperatur wurde nicht deutlich bemerkbar, nach mehrstündigem Stehen indessen öffnete sich die Spitze beim Anschmelzen unter ziemlich starkem Druck, welchen beträchtliche Mengen gebildeten Chlorwasserstoffgases verursachten. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade war die Einwirkung vollendet, denn nach nochmaligem Erwärmen sank die Spitze beim Anschmelzen zusammen. Der flüssige Röhreninhalt wurde nun in einen tarirten Kolben gebracht, überschüssiges Chloracetyl abdestillirt, das Rohr mit absolutem Alkohol nachgespült (wobei durch noch vorhandenes Chloracetyl unter Erwärmung Essigäther und Chlorwasserstoff entstanden), Aethylacetat und Alkohol von Neuem abdestillirt und zuletzt der Kolben zur Entfernung aller fremden flüchtigen Beimengungen im Oelbade auf 130 bis 140° erhitzt, während ein trockener Luftstrom durch ihn hindurch gesogen wurde. Nach zweistündigem Erwärmen war das Gewicht constant geworden. Die Menge des Rückstandes betrug nun 17,3 Grm., die Gewichtszunahme also 2,4 Grm. Dieselbe berechnet sich unter der Annahme, dafs ein Atom Wasserstoff im Citronensäureäther durch Acetyl vertreten wird, zu 2,27 Grm. Wären dagegen zwei Atome Acetyl eingetreten, so müfste sie 4,53 Grm. betragen haben.

Da die Substanz kein Chlor enthielt, so wurde sofort zur Elementaranalyse geschritten, deren Ergebnisse gleichfalls die von vornherein vermuthete Zusammensetzung bestätigten.

I. 0,5628 Grm. Substanz gaben 0,3378 Grm. Wasser (0,037533 Grm. Wasserstoff), 1,0671 Grm. Kohlensäure (0,291027 Grm. Kohlenstoff) und 0,0053 Grm. einer sehr schwer verbrennbaren Kohle, welche im Platinschiffchen zurückgeblieben war. Diese verbrannte bei sehr heftigem Glühen im Sauerstoffstrome vollkommen.

II. 0,1985 Grm. gaben 0,1233 Grm. Wasser (0,013700 Grm. Wasserstoff) und 0,3830 Grm. Kohlensäure (0,104455 Grm. Kohlenstoff) und 0,0003 Grm. unverbrannter Kohle.

Die Zusammensetzung des neuen Aethers

	berechnet sich		wurde gefunden		
			I.	II.	Mittel
C_{14}	168	52,83	52,65	52,77	52,71
H_{22}	22	6,92	6,67	6,90	6,79
O_8	128	40,25	—	—	40,50
	318	100,00			100,00.

Das *Triäthyl-Acetylocitrat* oder der *Acetylocitronensäureäther*

$$\left.\begin{array}{c}\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ \overset{''''}{C_3H_4} \end{array}\right\} \overset{'''}{O} \\ \overset{''}{C}O\ \overset{''}{C}O\ \overset{''}{C}O \end{array}\right)''' \\ 3\ C_2H_5 \end{array}\right\} O_3$$

ist eine hellgelbliche, mit Wasser nicht mischbare, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche ölige Flüssigkeit, welche bei -20^0 noch nicht fest, sondern nur zähflüssig wird. Von kochendem Wasser wird es etwas aufgenommen und beim Erkalten als Trübung, welche sich zu Tröpfchen ansammelt, wieder ausgeschieden. Bei 288^0 (corrigirt) destillirt es gröfstentheils unverändert.

Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wurde der neue Aether langsam zersetzt. Verdünnter Alkohol destillirte über.

Derselbe wurde über Aetzkalk rectificirt und am Geruch und Geschmack, wie am niedrigen Siedepunkte erkannt. Nebenbei bildeten sich Kaliumacetat und Kaliumcitrat.

Zur letzten Controle der Zusammensetzung wurden 2,4989 Grm. durch Kochen mit verdünnter Kalilösung vollkommen zersetzt, der Alkaliüberschufs mit Kohlensäure gesättigt, das Ganze im Wasserbade zur Trockne verdunstet und das Kaliumacetat mit absolutem Alkohol völlig ausgezogen. Nach dem Eindampfen hinterblieb das Salz mit allen seinen sonst bekannten Eigenschaften. Es wurde vorsichtig geschmolzen und nach dem Erkalten über Schwefelsäure schnell gewogen. Seine Menge betrug 0,7684 Grm. oder 30,75 pC. des Aethers. Die Theorie verlangt 0,7701 Grm. oder 30,82 pC.

Die dreibasisch-vieratomige Natur der Citronensäure findet daher ihren Ausdruck in der Formel :

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\ \overset{''''}{C}_3H_4\end{array}\right\}\overset{'''}{O}\\ \overset{''}{C}O\;\overset{''}{C}O\;\overset{''}{C}O\end{array}\right)\\ H_3\end{array}\right\}O_3.$$

Die Citronensäure enthält aufser den drei basischen Wasserstoffatomen noch ein viertes, negatives, d. h. ein extraradicales Alkohol-Wasserstoffatom.

4. *Schleimsäure.*

Entsprechend dem Verhalten der drei vorstehend behandelten Säuren sollte die Schleimsäure, sofern sie wirklich zweibasisch-sechsatomig ist, vier durch negative Radicale ersetzbare Wasserstoffatome enthalten; es würde ihr dann die Constitutionsformel

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H_4\\ \overset{VI}{C_4H_4}\end{array}\right\}\overset{''}{O}_4\\ \overset{''}{C}O\;\overset{''}{C}O\end{array}\right)\\ H_2\end{array}\right\}O_2$$

zu ertheilen sein.

Herr Alexander Werigo aus St. Petersburg hat auf meinen Wunsch die Untersuchung des Verhaltens von Chloracetyl zu Schleimsäureäther unternommen. Durch die nachfolgend mitgetheilten Resultate derselben wird die vermuthete Art der Zusammensetzung durchaus bestätigt.

Tetracetyloschleimsäureäther; von Alexander Werigo.

Reiner, krystallisirter Schleimsäureäthyläther (je 5 Grm.) wurde mit mehr als vier Moleculen Chloracetyl (circa 8 Grm.) in Glasröhren eingeschmolzen. Der Inhalt erwärmte sich alsbald merklich, indem sich ein Theil des Schleimsäureäthers löste. Nach und nach, vollkommen erst im Verlaufe von etwa einem Tage, schieden sich dicke wasserhelle prismatische Krystalle in ziemlicher Menge aus. Beim Anschmelzen öffnete sich die Spitze unter starkem Drucke und liefs aufserordentlich grofse Mengen von Chlorwasserstoff entweichen. Die wieder verschlossenen Röhren wurden dann zum Theil im Wasserbade erhitzt, indessen zeigte sich nach dem Erkalten nur geringer Druck beim Oeffnen.

Andere, mit dem Gemisch von Chloracetyl und Schleimsäureäther gefüllte Röhren wurden sofort im Wasserbade erhitzt. Der Schleimsäureäther löste sich dann vollkommen auf und beim Erkalten zeigte sich gleichfalls eine beträchtliche Krystallisation, von ganz anderem Aussehen jedoch als die eben erwähnte : die Individuen bestanden nämlich aus dünnen, verhältnifsmäfsig langen Nadeln. Nach dem Entweichen der Salzsäure aus dem geöffneten Rohre wurde dasselbe von Neuem verschlossen und abermals eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt. Der Gasdruck erwies sich nach erfolgter Abkühlung als sehr gering; — längeres Erwärmen blieb ohne jede Einwirkung.

Die ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle wurden von der noch gebliebenen Flüssigkeit — einer gesättigten

Lösung der Substanz in Chloracetyl — durch Abtropfen befreit und einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, dann abgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen auf 100 bis 150° verloren sie nicht an Gewicht, konnten daher sofort zur Elementaranalyse verwendet werden.

I. 0,2145 Grm. derselben gaben 0,1182 Grm. Wasser (0,013133 Grm. Wasserstoff). Die Kohlensäurewägung mifsglückte.

II. 0,2445 Grm. lieferten 0,1336 Grm. Wasser (0,014844 Grm. Wasserstoff) und 0,4470 Grm. Kohlensäure (0,121909 Grm. Kohlenstoff).

III. 0,1512 Grm. gaben 0,0840 Grm. Wasser (0,009333 Grm. Wasserstoff) und 0,2762 Grm. Kohlensäure (0,075327 Grm. Kohlenstoff).

Die Ergebnisse dieser Elementaranalysen führen zu der erwarteten Formel $C_{18}H_{26}O_{12}$:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	Mittel
C_{18}	216	49,77	—	49,86	49,82	49,84
H_{26}	26	5,99	6,12	6,07	6,17	6,12
O_{12}	192	44,24	—	—	—	44,04
	434	100,00				100,00.

Namentlich der Kohlenstoffgehalt zeugt für die angenommene Molecularformel, während der Wasserstoffgehalt eben so gut einem Schleimsäureäther, welcher nur drei, als auch einem, der nur zwei Atome Acetyl enthält, entsprechen könnte. Die unter diesen Annahmen berechneten Wasserstoffzahlen unterscheiden sich nicht mehr von einander als das mit Versuchsfehlern behaftete empirische Resultat von berechneten theoretischen Werthen abweichen darf. Solche Aether würden folgende procentische Mengen ihrer Elemente erfordern :

Triacetyloschleimsäureäther		Diacetyloschleimsäureäther	
C_{16}	48,98	C_{14}	48,00
H_{24}	6,12	H_{22}	6,29
O_{11}	44,90	O_{10}	45,71.

Das *Diäthyl-Tetracetylomucat* oder der *Tetracetyloschleimsäureäther*

$$\left.\begin{array}{r}\left.\left.\begin{array}{r}4\,C_2H_3O\\ \overset{vi}{C_4H_4}\end{array}\right\}\overset{''}{O_4}\;\right)'' \\ \overset{''}{CO}\;\overset{''}{CO}\;\Big) \\ 2\,C_2H_5\end{array}\right\}O_2$$

bildet farblose, stark glasglänzende, nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in kochendem, weniger in kaltem Alkohol, wenig in Aether lösen. Ein Theil derselben verlangt 244 Theile Alkohol von 95 pC. bei 17°. Von kochendem Wasser wird der Aether etwas aufgenommen und beim Erkalten wieder abgeschieden. Bei 177° schmilzt er zu einer beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Er beginnt schon bald über 150° zu sublimiren. Wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, kann er langsam aber vollkommen verflüchtigt werden. In höherer Temperatur siedet die geschmolzene Masse unter Bräunung und theilweiser Zersetzung.

Zur Controle der Zusammensetzung wurde, wie auch bei den vorstehend erwähnten Aethern, eine Acetylbestimmung ausgeführt.

0,9992 Grm. des Diäthyl-Tetracetylomucates wurden mit geringem Ueberschusse verdünnter Kalilauge etwa vier bis fünf Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, der Alkaliüberschufs durch Kohlensäure neutralisirt, das Ganze im Wasserbade zur Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol völlig erschöpft. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde darauf mit dem Waschalkohol gleichfalls eingetrocknet, der Rückstand nochmals in absolutem Alkohol gelöst, von geringem Rückstand durch Filtration getrennt, von Neuem in tarirter Platinschale zur Trockne gebracht, das rückständige Kaliumacetat vorsichtig geschmolzen und gewogen. Es wurden auf diese Weise 0,8900 Grm. Kaliumacetat, oder 89,07 pC. gewonnen. Der Theorie nach sollte

die Menge desselben 0,9025 Grm. oder 90,32 pC. betragen. Da sich für Triacetyloschleimsäureäther nur 75,00 pC. Kaliumacetat berechnen, so beweist die angestellte Spaltungsanalyse, dafs wie vermuthet aus einem Molecul des neuen Aethers vier Molecule Kaliumacetat entstanden sind. Aus der in absolutem Alkohol unlöslichen Masse liefs sich durch Salzsäure unveränderte Schleimsäure mit allen ihren characteristischen Eigenschaften abscheiden.

Einer besonderen Untersuchung wurden noch die aus dem Schleimsäureäther-Chloracetylgemisch freiwillig, ohne Erwärmung abgeschiedenen kurzen dicken Krystalle unterworfen. Die ursprüngliche Vermuthung, dieselben möchten ein in geringerem Grade acetylisirter Schleimsäureäther sein, wurde schon beim einfachen Umkrystallisiren der Substanz aus absolutem Alkohol schwankend. Die Krystalle schossen nämlich hier beim Erkalten in denselben dünnen nadelförmigen Krystallen an, wie der Tetracetyloschleimsäureäther, zeigten auch sonst das gleiche Verhalten. Durch Zersetzung mit verdünnter kochender Kalilauge gelang es nach der oben beschriebenen Methode, aus 0,9647 Grm. Substanz 0,8496 Grm. oder 88,07 pC. reines Kaliumacetat abzuscheiden. Diese Menge ist zwar im Vergleiche zur Theorie um circa 2 pC. zu niedrig, indessen um 13 pC. höher als die Berechnung für Triacetyloschleimsäureäther ergiebt. Die Differenz von 2 pC. kommt zudem hier kaum in Betracht, da von der Methode an sich schon nicht absolute analytische Genauigkeit verlangt werden kann, und diese Genauigkeit jedenfalls nur bei äufserst vorsichtiger Ausführung annähernd erreicht werden kann.

Schlufs.

Obgleich fernere Untersuchungen in dieser Richtung in meinem Laboratorium schon begonnen sind, namentlich Betreffs der Zuckersäure, Glycerinsäure, Pyrogallussäure u. s. w., so glaube ich doch schon jetzt einige allgemeine Schlüsse aus den bisher gefundenen Thatsachen ziehen zu dürfen, behalte mir indessen deren weitere Ausführung und Vervollständigung für spätere Zeit vor.

1) *Die sogenannte Atomigkeit einer Säure wird ausgedrückt durch die Summe der positiven*, d. h. am Leichtesten durch Metalle und Alkoholradicale, *und der negativen*, d. h. besonders durch Säureradicale vertretbaren *Wasserstoffatome.*

2) Die Anzahl der letzteren, negativen Wasserstoffatome läfst sich augenscheinlich am Besten durch die Einwirkung von Chloracetyl auf die neutralen Aether der mehratomigen Säuren bestimmen.

3) Es wird durch diese Bestimmungen, im Anschlusse an den bezüglich der Milchsäure vor Kurzem geleisteten Nachweis, dafs diese negativen Wasserstoffatome sich wie extraradicale Alkoholwasserstoffatome verhalten, ein neues Mittel zur Beurtheilung der Constitution der fraglichen Säuren gewonnen.

4) Es zeigte sich bisher durchweg, dafs die acetylisirten Aether, trotz ihres höheren Moleculargewichtes, weit beständiger als die nicht substituirten Aethylverbindungen, sowohl gegen Wärme als Wasser, sich verhalten. So wird Milchsäureäther schnell durch Wasser zersetzt; die Aether der Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Schleimsäure durch Wasser und stärkeres Erhitzen, während die beschriebenen neuen Verbindungen beiden Einwirkungen mit grofser Energie widerstehen. Nebenbei zeigt sich, dafs dieselben, wenn auch die ursprünglichen Aether mit Wasser mischbar sind,

sich nur sehr schwer in diesem lösen und darin den Aethern der meisten Säuren von gleicher Atomigkeit wie ihre Basicität, d. h. den vollkommen neutralisirten Aethermoleculen, entsprechen.

Zürich, den 1. October 1863.

Ueber das Butylen;

von *V. de Luynes* *).

Ich habe in einer vorhergehenden Mittheilung **) angegeben, dafs das aus dem Erythrit abgeleitete jodwasserstoffsaure Butylen bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber hauptsächlich zwei Producte giebt : ein bei 111 bis 113^0 siedendes von der Zusammensetzung des essigsauren Butyls, und ein gegen 5^0 siedendes welches vorwaltend aus Butylen zu bestehen scheine. Ich habe die letztere Flüssigkeit in gröfserer Menge dargestellt, so dafs ich sie in vollständigerer Weise untersuchen konnte, und ich habe erkannt, dafs sie Nichts Anderes als ganz reines Butylen ist.

Das Butylen C_8H_8, welches Faraday zuerst durch Zersetzung der fetten Substanzen durch Hitze erhielt, ist dann von mehreren Chemikern unter den Zersetzungsproducten organischer Substanzen gefunden worden. Aber namentlich seine Verbindungen sind untersucht worden, und für es selbst sind die Eigenschaften, aufser was die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Schwefelsäure betrifft, nur wenig bekannt.

---

*) Compt. rend. LVI, 1175.

**) Diese Annalen CXXVIII, 330.

Die von mir dargestellte Substanz zeigt die folgenden Eigenschaften :

Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; sie hat einen sehr deutlichen lauchartigen Geruch. In Wasser löst sie sich nicht in bemerklicher Menge, in Alkohol ziemlich, aber am Reichlichsten in Aether. Wenn die Lösung in Aether mit Alkohol verdünnt und dann mit Wasser versetzt wird, so entweicht das Gas unter lebhaftem Aufbrausen. Das Gas brennt mit rother blaugesäumter rufsender Flamme.

Krystallisirbare Essigsäure absorbirt dieses Gas in ziemlich grofser Menge, ohne dafs sie mit ihm eine bestimmte Verbindung einzugehen scheint; ein Theil des Gases wird bei Zusatz von Wasser wieder frei. Berthelot hatte bereits beobachtet, dafs das Propylen sich gegen die Essigsäure in ähnlicher Weise verhält. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Gas vollständig unter schwach-gelber Färbung auf. Wird die Flüssigkeit mit einer genügenden Menge Wasser verdünnt, so trübt sie sich und es scheidet sich an der Oberfläche eine weniger dichte, angenehm riechende Flüssigkeit aus.

Bei dem Einleiten von Butylengas in eine concentrirte Lösung von Jodwasserstoffsäure wird es rasch absorbirt, und es bildet sich jodwasserstoffsaures Butylen, das auf der wässerigen Jodwasserstoffsäure aufschwimmt.

Man wufste bereits, dafs das Butylen durch Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann, aber es ist weniger flüchtig, als man bis jetzt geglaubt hatte. Bei der Condensation des Gases in einem angemessen construirten Apparat habe ich erkannt, dafs die so erhaltene Flüssigkeit bei + 3° unter dem gewöhnlichen Druck vollständig überdestillirt. Der Siedepunkt des Butylens liegt somit bei + 3°, und nicht bei — 18° wie diefs in den meisten Lehrbüchern der Chemie angegeben wird.

Endlich habe ich noch das Butylen in Brom geleitet, durch welches es vollständig unter beträchtlicher Wärmeentwickelung absorbirt wird. Ich habe auf diese Art eine Bromverbindung erhalten, welche alle Eigenschaften des Brombutylens zeigte und auch die Zusammensetzung $C_8H_8Br_2$ ergab :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	22,4	22,2
Wasserstoff	4,1	3,7
Brom	74,3	74,1.

Diese Thatsachen und die von mir früher beschriebenen scheinen mir in unbestreitbarer Weise die Beziehungen des Erythrits zu der Butylreihe darzuthun. Der Erythrit bildet das vierte Glied einer Reihe, die mit dem Butylalkohol beginnt und sich in folgender Weise fortsetzt :

Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	einatomig,
Butylglycol	$C_8H_{10}O_4$	zweiatomig,
Unbekannt	$C_8H_{10}O_6$	dreiatomig,
Erythrit	$C_8H_{10}O_8$	vieratomig.

Diese Betrachtungsweise findet ihre Bestätigung darin, dafs ebenso wie der Erythrit, auch das Butylglycol durch Jodwasserstoffsäure reducirt und zu Jodbutyl umgewandelt wird, wie diefs Wurtz erkannt hat.

Das dritte Glied der Reihe, $C_8H_{10}O_6$, welches das Butylglycerin wäre, ist noch unbekannt; vielleicht wäre es möglich, es aus der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Erythrits nach dem Verfahren zu erhalten, nach welchem Lourenço aus der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Glycerins das Propylglycol dargestellt hat. Um diese Reaction zu versuchen, habe ich die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Erythrits nach dem Verfahren dargestellt, welches Berthelot für die entsprechenden Verbindungen des Mannits angewendet hat. Jene Verbindung ist eine schöne weifse Substanz, von erfrischendem und bitterem Geschmack; sie

ist schmelzbar; sie brennt mit grüngesäumter Flamme; sie giebt bei langsamem Verdunsten ihrer Lösung grofse Krystalle wie der Erythrit, von welchem sie sich durch ihre Löslichkeit in Aether unterscheidet.

Diese Versuche sind im Untersuchungs-Laboratorium der Facultät der Wissenschaften zu Paris ausgeführt worden.

Ueber Chinasäure, Ericinon und Arbutin;

von *C. Zwenger* und *C. Himmelmann.*

Wöhler *) hat bekanntlich unter den Destillationsproducten der Chinasäure neben Benzoësäure, Phenylsäure, Benzol vorzugsweise Hydrochinon nachgewiesen. Auch soll nach ihm hierbei eine kleine Menge salicyliger Säure sich bilden, deren Anwesenheit wir aber bei Wiederholung dieses Versuchs nicht zu entdecken im Stande waren. Die Benzoësäure, die wir aus der wässerigen Abkochung der gewonnenen Destillationsproducte in verhältnifsmäfsig grofser Menge ausgeschieden erhielten, schmolz bei 121° C. und zeigte alle Eigenschaften der normalen Benzoësäure. In der von der Benzoësäure abfiltrirten Flüssigkeit fand sich neben Hydrochinon auch Brenzcatechin, dessen Auftreten schon früher bei der Destillation von chinasauren Salzen **) beobachtet wurde. Die Darstellung des Brenzcatechins gelang ohne Schwierigkeit, obgleich die Quantität desselben nur gering war, durch Fällen der Flüssigkeit mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, Zerlegen des entstandenen

*) Diese Annalen LI, 146.

**) Zwenger, daselbst CXV, 108.

Niederschlags durch Schwefelwasserstoff und Sublimiren des eingedampften Filtrats. Die Eigenschaften und Reactionen der erhaltenen Krystalle stimmten vollkommen mit denen des Brenzcatechins überein, deren Identität aufserdem noch durch die Ermittelung des Schmelzpunktes und durch eine Bleibestimmung festgestellt wurde. Das Brenzcatechin ist demnach neben dem isomeren Hydrochinon ein ständiges Product der trockenen Destillation der freien, wie der gebundenen Chinasäure.

Bei der Darstellung des Brenzcatechins aus der Chinasäure ist auf dessen Flüchtigkeit besondere Rücksicht zu nehmen. Wir haben defshalb, um jedem Verlust vorzubeugen, die aus der Vorlage entweichenden, nicht condensirten Dämpfe durch eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd streichen lassen, wodurch die letzten Reste des Brenzcatechins in Verbindung mit Bleioxyd vollständig niedergeschlagen wurden.

Das Ericinon, das Uloth*) aus den eingedampften wässerigen Auszügen von verschiedenen Pflanzen aus der Familie der Ericineen gewöhnlich neben Brenzcatechin erhalten hatte und das auch unter den Destillationsproducten der Chinasäure auftreten sollte, gehört, wie schon früher **) als wahrscheinlich ausgesprochen wurde, der Chinongruppe an und gab zunächst die Veranlassung, die Chinasäure im Heidelbeerkraut aufzusuchen und nachzuweisen. Hesse ***) glaubte die Identität des Ericinons mit dem Hydrochinon, dessen Formel sich nur durch $^1/_2$ Aeq. Sauerstoff, das dieses weniger enthält, unterscheidet, annehmen zu dürfen, eine Annahme, die wir nunmehr vollkommen bestätigen können. Bei der

---

*) Diese Annalen CXI, 222.

**) Zwenger, daselbst CXV, 108.

***) Daselbst CXIV, 301.

trockenen Destillation von Pflanzenauszügen, die durch Zersetzung Hydrochinon liefern, erhält man nämlich dasselbe, wenn es auch durch öftere Sublimation vollkommen weifs erhalten wurde, stets mit fremden Stoffen verunreinigt, so dafs es nicht nur eine abweichende procentische Zusammensetzung, sondern selbst andere Eigenschaften zeigt. Und es scheint überhaupt aufserordentlich schwer zu sein, das auf diese Weise dargestellte Hydrochinon chemisch rein zu gewinnen. Nach den Beobachtungen von Uloth färbte sich das Ericinon mit der Zeit immer dunkler, schmolz bei etwas niederer Temperatur wie Hydrochinon und wurde durch Eisenchlorid nicht verändert. Da wir aber gefunden haben, dafs das Ericinon, welches von Uloth selbst dargestellt war, beim Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd in der Kochhitze, je nach der Menge der Silberlösung, entweder grünes Hydrochinon oder Chinon lieferte, so geht aus dieser Reaction in Verbindung mit den anderen Eigenschaften dieses Körpers unzweifelhaft hervor, dafs das sogenannte Ericinon nur unreines Hydrochinon gewesen ist.

Nachdem diese Thatsache festgestellt war, entstand die Frage, ob die anderen Pflanzen aus der Familie der Ericineen, deren wässerige Auszüge bei der Destillation gleichfalls Ericinon, d. h. Hydrochinon geliefert hatten, Chinasäure wie das Heidelbeerkraut oder Arbutin wie die Bärentraube (Arbutus uva ursi) oder vielleicht auch einen anderen Körper, der unter diesen Verhältnissen Hydrochinon frei werden läfst, enthalten. Wir haben zunächst in dieser Richtung das Wintergrün (Pyrola umbellata) einer näheren Untersuchung unterworfen und geben in Folgendem die gewonnenen Resultate.

Die zerschnittenen aus dem Handel bezogenen Blätter wurden wiederholt mit Wasser ausgekocht, die abgegossene Lösung durch Abdampfen concentrirt, und die Flüssigkeit erst durch neutrales und nach dem Filtriren durch basisch-

essigsaures Bleioxyd gefällt. Der letztere Niederschlag mufste die Chinasäure enthalten, wenn solche überhaupt vorhanden war. Nach der schon früher beim Heidelbeerkraut und beim Kaffee angewandten Methode suchten wir daraus die Chinasäure darzustellen, von deren Abwesenheit wir uns aber auf das Bestimmteste überzeugten. Das Filtrat von dem durch basisch-essigsaures Bleioxyd hervorgerufenen Niederschlag, das möglicherweise Arbutin enthalten konnte, wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und dann auf dem Wasserbad eingedampft. Die rückständige Flüssigkeit, die sowohl bei der trockenen Destillation Hydrochinon, als beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon lieferte, schied jedoch bei keiner Concentration selbst nach wochenlangem Stehen Krystalle ab, während gewöhnlich das Arbutin aus der Bärentraube unter ähnlichen Verhältnissen sich leicht auszuscheiden pflegt. Nur einmal erhielten wir nach sehr langer Zeit Krystalle, die sich aber bei näherer Untersuchung als Hydrochinon erwiesen. Dieses Hydrochinon war hier offenbar durch freiwillige Spaltung entstanden, eine Beobachtung, die auch schon Kawalier*) bei dem wässerigen Auszug der Blätter der Bärentraube zu machen Gelegenheit hatte. Erst durch Schütteln der eingedampften Masse mit einem Gemenge von acht Theilen Aether und einem Theil Weingeist gelang es uns, das Arbutin in Lösung zu erhalten und die, die Krystallisation hindernde, eine alkalische Kupferoxydlösung leicht reducirende syrupartige Substanz zu entfernen. Der erste ätherische Auszug, der gewöhnlich noch viel freie Essigsäure enthielt, lieferte nach Entfernung des Aethers einen Rückstand, der nur zögernd und langsam Krystalle ausschied, während die Rückstände aus den folgenden Auszügen nach kurzer Zeit vollkommen krystallinisch erstarrten.

---

*) Diese Annalen LXXXIV, 359.

Die gewonnenen Krystalle, die durch Pressen zwischen Papier, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Kohle in farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten wurden, zeigten die bekannten Eigenschaften des Arbutins. Sie lösten sich in kochendem Wasser leicht, schwerer in kaltem, etwas leichter in Alkohol, aber kaum in Aether. Von einem Gemenge von Alkohol und Aether wurden sie um so leichter gelöst, je mehr Weingeist vorhanden war. Sie reagirten neutral, schmeckten bitter, schmolzen bei 170° C. und reducirten weder eine alkalische Kupferoxydlösung, noch fällten sie Metallsalze. Beim Spalten mit Säuren lieferten sie Zucker und Hydrochinon.

0,3396 Grm. der bei 100° C. getrockneten Krystalle gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6536 Grm. Kohlensäure und 0,1954 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100° Theilen :

	berechnet nach der Formel $C_{24}H_{16}O_{14}$		gefunden
Kohlenstoff	144	52,9	52,5
Wasserstoff	16	5,9	6,3
Sauerstoff	112	41,2	41,2
	272	100,0	100,0.

0,1991 Grm. des aus Arbutin dargestellten Hydrochinons gaben 0,4818 Grm. Kohlensäure und 0,1089 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_6O_4$		gefunden
Kohlenstoff	72	65,45	65,94
Wasserstoff	6	5,45	5,79
Sauerstoff	32	29,20	28,27
	110	100,00	100,00.

Das lufttrockene Arbutin enthält nach Strecker*) 1 Aeq. Wasser, das bei 100° C. entweicht.

0,4504 Grm. lufttrockenes Arbutin verloren bei 100° C. 0,0135 Grm. Wasser = 2,99 pC. Nach der Formel $C_{24}H_{16}O_{14}$ + aq. berechnet, beträgt der Wasserverlust 3,2 pC.

---

*) Diese Annalen CVII, 229.

Dagegen zeigten Krystalle von einer zweiten Darstellung einen viel höheren Wasserverlust.

0,951 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0,1076 Grm. Wasser = 11,31 pC.

0,9845 Grm. Substanz von einer dritten Darstellung verloren bei 100° C. 0,114 Grm. Wasser = 11,58 pC.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{24}H_{16}O_{14} + 4$ aq., welche 11,7 pC. Wasserverlust verlangt.

Obgleich nicht zu bezweifeln ist, dafs auch das aus der Bärentraube dargestellte Arbutin die Eigenschaft besitzen wird, sich mit 4 Aeq. Krystallwasser zu verbinden, so müssen wir doch bemerken, dafs es uns bei wiederholten in dieser Richtung angestellten Versuchen nicht gelungen ist, diese Verbindung zu erzielen.

Man hat schon längst vermuthet, dafs das Brenzcatechin mit dem isomeren Hydrochinon in einem directen Zusammenhang stehe und dafs es wahrscheinlich gelingen werde, das eine in das andere umzuwandeln, aber erst in neuerer Zeit hat diese Vermuthung durch das Zusammenauftreten dieser beiden Körper bei der trockenen Destillation von verschiedenen organischen Säuren scheinbar einen factischen Anhaltspunkt erhalten. Eine directe Umwandlung des einen in den anderen Körper ist bis jetzt noch nicht gelungen. Wir haben defswegen Arbutin der trockenen Destillation ausgesetzt, in der Hoffnung, unter den Destillationsproducten Brenzcatechin zu finden, wodurch wenigstens die Umwandlung des Hydrochinons in Brenzcatechin bestimmt erwiesen wäre. Im Destillat fand sich aber kein Brenzcatechin, sondern nur Hydrochinon.

Die Ausbeute von Arbutin aus dem Wintergrün (Pyrola umbellata) ist so bedeutend, dafs sich diese Pflanze zur Gewinnung des Arbutins, das man seither nur aus der Bärentraube darstellen konnte, recht vortheilhaft benutzen läfst.

Ueber das Verhalten von Quecksilbersulfid zu Schwefelammonium;

von Dr. *A. Claus.*

Bei Gelegenheit einer gerichtlich-chemischen Untersuchung, die Herr Professor v. Babo und ich im hiesigen Laboratorium anzustellen hatten, haben sich in Betreff der Arsennachweisung nach der von v. Babo und Fresenius angegebenen Methode bei Gegenwart von Quecksilberoxydsalzen Abweichungen herausgestellt, die ich näher verfolgt habe und deren Resultate ich im Folgenden mittheile.

Neben zwei vergifteten Mägen nämlich waren uns mehrere Schächtelchen voll sogenannter Lang'scher Pillen zur Untersuchung eingeschickt worden, deren Genufs man den Grund der Vergiftung zugeschrieben hatte, ohne jedoch irgend eine Mittheilung über die Symptome des Todes oder eine Vermuthung über die Art des Giftes auszusprechen. Mit den Pillen angestellte Voruntersuchungen führten zu keinem Resultate, da sich aufser Calomel keine Verbindung irgend eines Körpers, der die Vergiftung hätte bewirkt haben können, auffinden liefs.

Ein Theil der durch Zerstörung der Mägen mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch ein mifsfarbiger, grauer Niederschlag entstand. Dieser wurde zur vollständigen Entfernung aller noch vorhandenen organischen Substanz auf die von Fresenius angegebene Weise mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt und von Neuem mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der jetzt erhaltene Niederschlag, der wieder nicht gelb wie Schwefelarsen aussah, wurde, da er vielen ausgeschiedenen Schwefel enthielt, so dafs man

fürchten mufste, dafs von diesem beim Ausziehen mit Ammoniak die etwa vorhandene geringe Menge Arsensulfids mechanisch zurückgehalten werden könnte, mit frisch bereitetem Schwefelammonium digerirt, in welchem sich nach kurzer Zeit fast Alles gelöst hatte. Mit Salzsäure wurde aus dieser Lösung wieder ein grauer, sehr viel Schwefel enthaltender Niederschlag gefällt, der nun nach dem Trocknen mit trockenem Cyankalium und Soda gemischt in einem am einen Ende ausgezogenen Glasröhrchen im Kohlensäurestrom geschmolzen wurde. Hierbei sublimirte an den kälteren Theil der Röhre ein deutlicher schwarzer Anflug, welchen man jedoch für einen Arsenspiegel zu halten Bedenken tragen mufste, da man durchaus nicht den characteristischen Knoblauchgeruch wahrnehmen konnte und da gleichzeitig vorgenommene Prüfungen der salzsauren Lösung im Marsh'schen Apparate keine Spur einer Arsenreaction geliefert hatten. Bei genauerer Untersuchung zeigte sich denn der erhaltene Spiegel in concentrirter Salpetersäure auch vollständig unlöslich; in Königswasser dagegen löste er sich leicht. Dieses Verhalten führte zu der Vermuthung, dafs man es mit sublimirtem Schwefelquecksilber zu thun habe, wie es sich denn auch durch Amalgamirung eines in die Königswasserlösung gelegten Goldblättchens als richtig herausstellte.

Zur Bestätigung dieser merkwürdigen Erscheinung, die mit der in allen Lehrbüchern angegebenen Unlöslichkeit des Quecksilbersulfids in Schwefelammonium im directen Widerspruch steht, habe ich dann mit frischgefälltem, reinem Schwefelquecksilber Versuche angestellt und in allen Fällen einen Theil des angewandten Sulfids im Schwefelammonium gelöst gefunden. Durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder gefällt, und da natürlich immer nur geringe Mengen in Lösung gehen können, die nun mit vielem Schwefel zu-

sammen ausfallen, so erhält dieser Niederschlag eine graue, schmutzig-gelbliche Färbung, die leicht zur Verwechselung mit Schwefelarsen Veranlassung geben kann. In allen meinen Versuchen lieferten diese so erhaltenen Niederschläge beim Schmelzen mit Soda und Cyankalium im Kohlensäurestrom schwarze Spiegel von Schwefelquecksilber, die sich jedoch von Arsenspiegeln bei genauerer Prüfung sehr leicht unterscheiden lassen: einmal schon durch die bei weitem tiefer schwarze Farbe und den viel geringeren, matteren Glanz; dann aber zweitens durch ihr verschiedenes Verhalten beim Erhitzen: während nämlich der Arsenspiegel, wenn man ihn in einem Röhrchen durch Erwärmen zusammentreibt, sich von der erhitzten Stelle unter Erscheinen eines eigenthümlichen Metallglanzes ablöst und dann an der kälteren Stelle mit ganz scharf begrenztem metallglänzendem Rande concentrirt wird und dabei am offenen Ende des Röhrchens den intensiven Knoblauchgeruch zu erkennen giebt, ist der Schwefelquecksilberspiegel viel schwerer flüchtig und zeigt beim Sublimiren keine von den eben angeführten Eigenschaften des Arsens. Endlich ist aber immer das sicherste Unterscheidungsmittel die vollständige Unlöslichkeit des Quecksilbersulfids in Salpetersäure und die Amalgamirung eines in die Königswasserlösung gelegten Kupfer- oder Goldblättchens.

Dafs bei diesen Versuchen durch Schmelzen mit Soda und Cyankalium nicht metallisches Quecksilber reducirt und sublimirt wird, wie es bei gleicher Behandlung reinen Schwefelquecksilbers der Fall ist, sondern dafs vielmehr ein Spiegel von unzersetztem Sulfid entsteht, hat seinen Grund lediglich in der überschüssigen Menge freien Schwefels, der sich aus der Schwefelammoniumlösung zugleich mit dem Sulfid beim Fällen mit Säuren niederschlägt. Was endlich die schwarze Farbe des erhaltenen Spiegels betrifft, statt

der man vielleicht eine rothe erwartet hätte, so will ich erwähnen, dafs überhaupt bei Sublimation kleiner Schwefelquecksilbermengen in einem Röhrchen niemals der sublimirte Zinnober seine rothe Farbe erkennen läfst, sondern stets in Folge der feinen Vertheilung ganz schwarz erscheint.

Da, wie schon oben erwähnt, in den der Voruntersuchung unterworfenen Pillen kein anderer Körper als Calomel gefunden war, dessen Zersetzung man die giftige Wirkung hätte zuschreiben können, so kam es jetzt, nachdem auch noch durch andere mit dem Mageninhalte vorgenommene Versuche eine Quecksilbervergiftung constatirt war, zunächst darauf an, diese zu erklären. Diese Erklärung ergab sich sehr bald, als man die noch übrigen Pillen, von denen ein Theil schon mehrere Jahre lang aufbewahrt war, genauer untersuchte : Es zeigte sich nämlich, dafs in den alten Pillen alles oder doch der gröfste Theil des Calomels in Sublimat und metallisches Quecksilber zerfallen war, von denen man letzteres ganz leicht, schon mit einer einfachen Loupe, in Gestalt kleiner Tröpfchen erkennen konnte.

Nach dieser Beobachtung kann sich also das Calomel unter gewissen Umständen bei langem Aufbewahren freiwillig in Quecksilber und Sublimat zerlegen; und da diese Umstände gewifs in vielen, wenn nicht in den meisten, pharmaceutischen calomelhaltenden Präparaten geboten sind, so ist vor der Anwendung derselben, wenn sie schon längere Zeit aufbewahrt sind, entschieden zu warnen.

Analyse eines Schorlamits vom Kaiserstuhl;

von *Demselben.*

Auf Veranlassung des Herrn Professor Fischer habe ich ein in der Nähe von Oberschaffhausen am Kaiserstuhl im Phonolith vorkommendes Mineral der Analyse unterworfen und es durch dieselbe als Schorlamit bestimmt. Es ist dieses insofern interessant, als damit für den Schorlamit, den man bisher nur aus dem Ozarkgebirge in Arkansas kannte, wo er mit Eläolith, Brookit und Granat zusammen vorkommt, auch in Deutschland ein Fundort nachgewiesen ist. Die mit dem von dorther stammenden Mineral angestellten Analysen *) stimmen mit dem von mir erhaltenen Resultate in Anbetracht der Unmöglichkeit, alles umgebende Muttergestein ganz vollständig zu entfernen, recht genau überein; so dafs ich, da auch das von mir gefundene specifische Gewicht mit dem des Schorlamit's übereinstimmt, kein Bedenken trage, unser kaiserstubler Mineral mit jenem für identisch zu halten.

Specifisches Gewicht = *3,862 Shepard, 3,783 Rammelsberg, 3,807 Whitney, 3,745 von mir gefunden.*

	Whitney		Crossley	Rammelsberg		
	a	b		a	b	
Kieselsäure . . .	27,89	25,66	26,36	26,09	26,24	29,55
Titansäure . . .	20,43	22,10	21,56	17,36	21,34	21,18
Eisenoxyd . . .	21,90	21,58	22,00	25,36	20,11	18,08
Eisenoxydul . . .	—	—	—	—	1,57	—
Kalk	30,05	29,78	30,72	31,12	29,38	25,13
Magnesia	—	—	1,25	1,55	1,36	1,22
Kali und Natron .	—	—	—	—	—	4,22 **)
	100,27	99,12	101,48	101,89	100,00	99,38.

*) Rammelsberg's Handbuch der Mineralchemie, S. 886.

**) Leider war es bei der geringen Menge des Materials, welches mir zu Gebote stand, nicht möglich, die Trennung der Alkalien

Der Gang, den ich für die Analyse eingeschlagen habe, ist folgender: Das möglichst fein gepulverte Mineral wurde im Platintiegel mit frisch bereitetem saurem schwefelsaurem Ammoniak unter fortwährendem Umrühren zur Trockne gebracht und geglüht; da der geglühte Rückstand jedoch noch Spuren einer grauen Färbung zeigte, also noch unzersetztes Mineral zu enthalten schien, so wurde die Behandlung mit saurem schwefelsaurem Ammoniak wiederholt, und zwar geschah diefs im Ganzen siebenmal. Dann wurde nach dem Erkalten mit etwas Schwefelsäure angesäuert und in Wasser gelöst. Der ungelöste Theil, der bei vollständigem Aufschliefsen reine Kieselsäure hätte sein müssen, liefs einzelne graue Pünktchen von noch ursprünglichem Mineral erkennen. Er wurde also gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen und dann mit Kali digerirt. Das Ungelöstbleibende wurde auf einem Filter gesammelt, nach dem Glühen gewogen und als unzersetzte Substanz in Rechnung gebracht, während die Differenz, die sich mit dem zuerst gefundenen Gewicht herausstellte, die Menge der reinen Kieselsäure angab.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung wurde nach Zusatz von Chlorammonium die Titansäure und das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt. Diese wurden dann nach dem Filtriren in kalter Salzsäure gelöst, mit Weinsäure versetzt und durch frischbereitetes Schwefelammonium getrennt. Alles Eisen fiel als Schwefelmetall heraus und wurde nachher als Oxyd bestimmt. Die Titansäure wurde durch Eindampfen der Schwefelammoniumlösung und Glühen des Rück-

---

auszuführen; da aber bei der qualitativen Untersuchung beide ziemlich gleich starke Reactionen zeigten, so habe ich sie in angeführter Analyse zu gleichen Theilen in Rechnung gebracht. Bei Annahme von vorherrschendem Kali würde sich ein genaueres Resultat ergeben.

standes rein erhalten. Der Kalk wurde aus der ammoniakalischen Lösung mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und zuerst als kohlensaures Salz und zur Controle durch Glühen mit Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk gewogen.

Die Lösung, aus der noch die Magnesia und die Alkalien zu bestimmen waren, wurde zur Trockne verdampft, geglüht und der Rückstand gewogen. Beim Behandeln desselben mit Wasser blieb die Magnesia als Hydrat ungelöst. Sie wurde abfiltrirt, geglüht und gewogen. Ihr Gewicht von dem des ganzen geglühten Rückstandes abgezogen, ergab das Gewicht der Alkalien als schwefelsaurer Salze.

Ueber die Nachbildung des Rutils und Brookits und der Varietäten derselben, und das Titanfluorür;

von *P. Hautefeuille* *).

Rutil. — Man erhält die Titansäure leicht krystallisirt, wenn man über titansaures Kali, das mit Chlorkalium gemengt ist, einen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Das in einer Platinkapsel enthaltene Gemenge wird in einem grofsen irdenen Tiegel zum Rothglühen erhitzt, durch welchen man mittelst zwei in den Deckel gekitteten Porcellanröhren einen Strom von Chlorwasserstoffgas leiten kann. Die durch die Chlorwasserstoffsäure frei gemachte und modificirte Titansäure

*) Compt. rend. LVII, 148.

krystallisirt in aneinander gewachsenen Prismen. Diese durchsichtigen und gelben prismatischen Krystalle zeigen alle eine characteristische Zone von 8 Flächen, die unter 135° zu einander geneigt sind, wie die Krystalle, welche H. Sainte-Claire Deville durch das Ueberleiten von Chlorwasserstoffsäure über rothglühende amorphe Titansäure erhielt. Das specifische Gewicht dieser Krystalle wurde = 4,3 gefunden, was ihre Identität mit dem Rutil nachweist.

Nadelförmiger Rutil. — Ein Gemische von titansaurem Salz und Fluortitansalz, erhalten durch Zusammenschmelzen von reiner Titansäure und Fluorkalium, giebt bei dem Ueberleiten von Chlorwasserstoffsäure bei lebhafter Rothglühhitze isolirte prismatische Krystalle, die an den Enden durch schöne octaëdrische Zuspitzungen begrenzt sind. Keines dieser Prismen zeigt mehr als 4 Flächen; diese Flächen sind nahe an den Kanten des Prisma's und an den Zuspitzungsflächen sehr eben, reflectiren aber an den anderen Stellen das Licht in etwas unregelmäfsiger Weise. Diese Krystalle gleichen, was ihre Form und ihre goldgelbe Farbe betrifft, dem in den Quarzkrystallen von Madagascar eingeschlossenen nadelförmigen Rutil. Das specifische Gewicht dieser Krystalle ist = 4,26. Folgende Vergleichung zwischen dem Winkel der Flächen des Octaëders b', wie ihn Descloizeaux angiebt und wie ich ihn gemessen habe, zeigt die Identität dieser Krystalle mit dem natürlich vorkommenden nadelförmigen Rutil:

	Descloizeaux	Gefunden
$b'b'$	135°5'	135°18'

Einige dieser Krystalle zeigen eine so dunkele blaue Farbe, dafs man sie für schwarz halten könnte, wenn die Farbe nicht viel von ihrer Intensität nach den Enden der Krystalle hin verlöre. Ich schreibe diese Färbung dem in

Folge zufälliger Reduction gebildeten Titanfluorür zu *). Diese gefärbten Krystalle lassen noch in Einer Beziehung mehr die künstlichen und die natürlichen Krystalle dieser Varietät sich nahe stehen; die letzteren sind auch oft theilweise oder ihrer ganzen Länge nach stahlgrau gefärbt.

Die kleine Menge Fluortitan, welche sich aus dem geschmolzenen Gemische bei dem Ueberleiten von unvollkommen getrocknetem Chlorwasserstoffgas verflüchtigt, läfst rectanguläre Prismen entstehen, welche, wie die in dem Fluorsalz sich bildenden, die characteristische Zuspitzung des Rutils zeigen; man erhält also keinen Brookit, wenn man Wasserdampf auf Fluortitan einwirken läfst, wenigstens nicht bei lebhafter Rothglühhitze.

Blätteriger Rutil. — Wenn bei lebhafter Rothglühhitze Chlorwasserstoff auf in Fluorsiliciumkalium gelöste Titansäure einwirkt, so krystallisirt die Titansäure in Plättchen von blätteriger Structur, an welchen man die, 135° betragenden Winkel des achtseitigen Prisma's des Rutils messen kann; das ist solcher blätteriger Rutil, wie er sich in New-Jersey (Vereinigte Staaten) findet. Diese, schwach grünlich gefärbten Krystalle wurden gepulvert bei einer unterhalb der Rothglühhitze liegenden Temperatur in einem Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak behandelt; die geschmolzene Masse enthielt keine Kieselsäure, denn sie löste sich in lauem Wasser ohne Rückstand; die aus ihrer Lösung mittelst Ammoniak gefällte Titansäure war nach dem Erhitzen zum Rothglühen nicht gefärbt und wog so viel, wie die angewendeten Krystalle. Diese Analyse beweist, dafs die Krystalle nur aus Titansäure bestehen.

---

*) Vergl. weiter unten das Verfahren, welches diese gefärbten Krystalle nach Belieben hervorzubringen gestattet.

Sagenit. — Ein Gemenge von Titansäure, Kieselerde und Fluorsiliciumkalium giebt, wenn es in einem Strom von Chlorwasserstoffsäure zum Rothglühen erhitzt wird, eine sehr grofse Menge feiner Nadeln auf einem Skelett von Kieselsäure. Diese gelblich-grauen Nadeln, an welchen ich Winkel von 90° messen konnte, haben eine unbestreitbare Aehnlichkeit mit Saussure's Sagenit. Nach der Analyse kommt diesen Krystallen die Zusammensetzung des Rutils zu. — Der künstliche Sagenit färbt sich bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur grünlich gelb, und nimmt bei dem Erkalten seine ursprüngliche Färbung allmälig wieder an; es ist diefs eine Eigenschaft der gefällten Titansäure, welche man an der krystallisirten noch nicht beobachtet hatte.

Diese Nachbildungen von Mineralien sind nicht ganz neu. Die Titansäure ist in der Form des Rutils krystallisirt schon nach mehreren Methoden erhalten worden, aber kein Verfahren gab die ganze Reihe der Varietäten dieser Mineralspecies, was die vereinte Einwirkung der Fluorverbindungen und der Chlorwasserstoffsäure mit grofser Leichtigkeit zu realisiren gestattet.

Brookit. — Die Chlorwasserstoffsäure hat noch bei Dunkelrothglühhitze die bemerkenswerthe Eigenschaft, bei der Einwirkung auf ein Gemenge von Titansäure, Kieselsäure und Fluorsiliciumkalium Krystalle von Titansäure entstehen zu lassen. Die bei dieser Temperatur krystallisirte Titansäure bildet durchscheinende, sehr zerbrechliche Blätter. Diese Blätter haben das specifische Gewicht des Brookits, dessen Form sie auch besitzen, wie aus folgender Vergleichung der Winkel der beiden characteristischen Zonen, wie sie die Mineralogen angeben und wie ich sie gemessen habe, hervorgeht:

	Lévy	Descloizeaux	Gefunden
$h'i$	141°41'		141°40'
$h'b^{1/6}$		143°57'	143°48'

Man kann an einigen dieser Blätter die Neigung der Fläche h' zu der Fläche $b^{1/8}$ messen; diese Neigung von 132°30' ist nicht characteristisch, da aber, wenn man eines dieser Blätter parallel mit den Streifen der Fläche h' spaltet, die Neigung der Spaltungsfläche M zu der Fläche $b^{1/8}$, wie am Brookit, = 139° ist, so stellt diese Messung fest, dafs die Streifen auf der vorherrschenden Fläche h' den Flächen M des rombischen Prisma's parallel sind, wie diefs bei dem natürlich vorkommenden Brookit der Fall ist.

Diese Krystalle, welche keine Kieselsäure enthalten, sind also nach dem specifischen Gewicht und der Krystallform mit dem blätterigen Brookit, wie er bei Oisans und am Sanct-Gotthard eingewachsen vorkommt, identisch.

Arkansit. — Wird die eben beschriebene Operation in einem aus Gaskohle gefertigten Gefäfse ausgeführt, so erhält man schwarze Krystalle von demselben specifischen Gewichte, welches die als Arkansit benannte Varietät des Brookits hat. Diese schwarzen Krystalle zeigen lebhaft-glänzende dreieckige Flächen $b^{1/8}$ und $e^{1/8}$, und eine stark-gestreifte rectanguläre Fläche h'. Folgende Winkel weisen die Identität dieser Krystalle mit denen des Arkansits nach:

	Descloizeaux	Gefunden
$e^{1/3}b^{1/3}$	134°	133°30'
$h'b^{1/3}$	132°25'	132°30'

Es ist bemerkenswerth, dafs die Fläche $e^{1/8}$, welche an dieser künstlich dargestellten Varietät die glänzendste ist, sich auch an den Arkansit-Krystallen aus den Vereinigten Staaten als die best-ausgebildete zeigt.

---

*) Vergl. Deville's Mittheilungen in Compt. rend. LII, 1264, LIII, 161 und 199 (diese Annalen CXX, 180 ff.).

Man findet in diesen Krystallen Spuren von Fluor; es wäre von Interesse, den natürlich vorkommenden Arkansit auf einen Gehalt an diesem Element zu untersuchen.

Die künstliche Nachbildung des Brookits giebt ein neues Beispiel dafür ab, wie sich die Chlorwasserstoffsäure dazu anwenden läfst, in dem Laboratorium künstlich dargestellte Producte zu solchen Substanzen umzuwandeln, wie sie als Mineralien natürlich vorkommend gefunden werden.

Titanfluorür. — Erhitzt man Fluortitankalium in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas, welchem eine kleine Menge Chlorwasserstoff beigemischt ist, so geht das freigewordene Fluortitan in Titanfluorür TiFl über, wie diefs die folgende Analyse nachweist:

Titan	56,1	Ti	56,3
Fluor	40,0	Fl	43,7
Verlust an Fluor	3,9		100,0.
	100,0		

Diese etwas schwierige Analyse wurde in der Art ausgeführt, dafs das Titanfluorür mittelst Aetzkali und Salpeter im Silbertiegel aufgeschlossen und bezüglich der Vorsichtsmafsregeln, das Fluor in der Form von Fluorcalcium zu bestimmen, die von H. Rose gegebene Vorschrift befolgt wurde.

Das bei sehr hoher Temperatur erhaltene Titanfluorür bildet schön-dunkelviolette prismatische Krystalle. Da die Flächen der Prismen stark-glänzend sind, lassen sich die für die Combination der zwei in entgegengesetzter Stellung befindlichen quadratischen Prismen characteristischen Winkel von 135° messen. Da eine kleine Menge Titansäure die Ursache dieser Krystallisation in quadratischen Prismen sein kann, behalte ich mir vor, später auf diesen schwierig zu entscheidenden Punkt zurückzukommen.

Nadelförmiger Rutil, durch Titanfluorür gefärbt. — Bei der Darstellung von nadelförmigem Rutil in einem aus

Kohle gefertigten Tiegel, als das Gemische von titansaurem Salz und Fluortitansalz längere Zeit vor dem Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas im Schmelzen erhalten worden war, wurden blaue Krystalle erhalten, welche bis zu 5 pC. Fluor enthielten aber dabei das specifische Gewicht, das Aussehen und die Zuspitzung des nadelförmigen Rutils besafsen; letzteres geht aus folgender Messung hervor :

b'b' 143°43'.

Diese Färbung des nadelförmigen Rutils beruht auf dem Gehalt an Titanfluorür, denn diese Krystalle enthalten – da sie mittelst zweifach-schwefelsauren Ammoniaks aufgelöst ein geringeres Gewicht an Titansäure ergaben, als das der angewendeten Substanz war — kein blaues Titanoxyd *).

Man kann fragen, ob auch die Färbung des Anatases auf einem Gehalt an diesem Titanfluorür oder auf einem Gehalt an dem durch H. Sainte-Claire Deville entdeckten Oxyd TiO_2, Ti_2O_3 beruht. Diese Frage kann nur durch neue Untersuchungen entschieden werden; doch macht Damour's vortreffliche Analyse des brasilianischen Topases **) die Anwesenheit des Titanfluorürs in dem von ihm untersuchten Mineral allerdings wahrscheinlich, da das Gewicht der erhaltenen Titansäure nahezu 1 pC. weniger betrug, als das der angewendeten Substanz war.

Diese Untersuchungen habe ich in H. Sainte-Claire Deville's Laboratorium und unter seiner Leitung ausgeführt.

---

*) Dieses analytische Verfahren, welches nur unter der Controle der directen Bestimmung des Fluors zulässig ist, gab doch, auf das Titanfluorür angewendet, die der Theorie nach sich berechnende Menge Titansäure, nämlich 93,2 pC.

**) Annal. de chim. et de phys. [3] X.

Ein Beitrag zum Vorkommen des Inosits;

von Dr. *W. Marmé*,

w. Assistenzarzt am Hospital O. S. zu Breslau, am Clinicum und Polyclinicum zu Greifswald.

Der auffallende Umstand, dafs der von Scherer im Herzmuskel des Rindes entdeckte und seitdem — mit Ausnahme des Blutes — in fast allen wichtigeren Organen des thierischen Körpers, unter pathologischen Verhältnissen, auch im Harn nachgewiesene Inosit bisher nur in einer einzigen Pflanze, der Veitsbohne, Phaseolus vulgaris L., von Vohl aufgefunden worden war, veranlafste mich gelegentlich einiger zu anderen Zwecken unternommener phytochemischer Untersuchungen, die ich während mehrerer Semester unter Leitung des Herrn Prof. Boedeker ausführte, auch auf das Vorkommen dieser Zuckerart Rücksicht zu nehmen.

In dieser Absicht zersetzte ich die aus verschiedenen wässerigen, vorher mit Bleizucker gereinigten Pflanzenauszügen erhaltenen, ausgewaschenen und wieder in Wasser suspendirten basisch-essigsauren Bleiniederschläge mit Schwefelwasserstoff, engte die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein, bis sie sich auf Zusatz von Alkohol trübte, gab dann das doppelte Alkoholquantum zu, erwärmte bis die Mischung wieder klar war und liefs sie hierauf mehrere Tage stehen. Nach dieser von Cloëtta angegebenen Methode wurde aus Veitsbohnen allerdings leicht Inosit gewonnen; die meisten anderen untersuchten Pflanzen lieferten dabei keine Krystalle, wohl aber eine Lösung, von welcher wenige Tropfen schon die Scherer'sche resp. Scherer-Boedeker'sche Reaction zeigten. Pflanzen, bei welchen diefs der Fall war, habe ich defshalb wo möglich in gröfseren Quantitäten auf Inosit verarbeitet und vor allem gesucht, farblose Extracte darzustellen. Manche Auszüge

gaben mit Gerbsäure bedeutende Niederschläge, nach deren Entfernung dann erst mit Bleizucker gefällt wurde. Flüssigkeiten, die hiernach immer noch sehr dunkel blieben, konnten öfters noch durch Kalkmilch, so z. B. der Digitalisauszug, oder durch Thierkohle wesentlich gereinigt werden. Die möglichst farblosen und gereinigten Auszüge wurden mit Bleiessig ausgefällt und das Filtrat (analog dem Brücke'schen Verfahren zum Nachweis des Zuckers im normalen Harn) mit Ammoniak versetzt und der hierbei entstandene Niederschlag, so wie der erstere, jeder für sich, mit Schwefelwasserstoff u. s. w. wie vorher angegeben behandelt. Fast immer enthielt der auf Zusatz von Ammoniak entstandene Niederschlag auch noch Inosit und aufserdem war es bei dem meist spärlichen Vorkommen des letzteren vortheilhaft, das durch Zersetzung der Bleiniederschläge gebildete Schwefelblei nach dem Auswaschen noch mit kochendem Wasser auszuziehen, weil dasselbe hartnäckig etwas Inosit zurückhielt. — Hatten sich auch bei dieser Methode nach längerer Zeit keine Krystalle abgesetzt, so schossen dieselben oft doch noch an, wenn nach Cooper Lane's Vorgang geringe Mengen Aether zugesetzt waren.

Versuche, den Inosit aus den concentrirten wässerigen Pflanzenauszügen mittelst des Graham'schen Dialysators abzuscheiden, lieferten zwar ein positives Resultat, indefs mufsten die auf diesem Wege erlangten Inositlösungen immer noch dem angegebenen Reinigungsprocefs unterworfen werden.

Nach der beschriebenen Methode gelang es mir nun, Inosit in schönen blumenkohlartigen Krystallgruppen zu gewinnen:

1) Aus verschiedenen Repräsentanten der Papilionaceen, und zwar sowohl aus den grünen Schoten, wie aus den unreifen Samen der Gartenerbse, Pisum sativum L., aus den

unreifen Früchten der Linse, Lathyrus lens Koch, und der Acazie, Robinia pseudacacia L.

2) Aus einer Crucifere, den Köpfen von Brassica oleracea capitata L., zu deren Untersuchung die Vermuthung veranlafste, dafs die im „Sauerkraut“ auftretende Milchsäure zum Theil vielleicht auch von sich zersetzendem Inosit herrühren könne.

3) Gelegentlich einer Darstellung von Digitalis aus den Herbae Digitalis und den Extracta Digitalis verschiedener Pharmacopöen erhielt ich sowohl aus dem Kraute, wie aus den officinellen Präparaten Muskelzucker in kleinen, aber sehr zierlichen, liniengrofsen Krystallbüscheln.

4) Aus der Familie der Compositae habe ich nur Taraxacum officinale Web. untersucht und wohl aus Blättern und Stengeln, nicht aber aus Blüthen und Wurzeln die characteristischen Krystalle gewonnen.

5) Von den Solaneen lieferten die Sprossen der Kartoffel gleichfalls Inosit, während Lycium barbarum L., in dessen Blättern und Stengeln ich gemeinschaftlich mit Dr. A. Husemann ein eigenthümliches Alkaloïd, Lycin, nachgewiesen habe, nichts davon zeigte.

6) Aus der Klasse der Monocotyledonen wurde die frisch gekeimte Gerste vergebens untersucht. Auszüge aus dem grünen Kraut und unreifen Beeren des Spargels gaben nach einiger Concentration sehr exquisit die Scherer'sche Reaction. Dasselbe war der Fall bei einigen Acotyledonen, Lactarius piperatus L., und Clavaria crocea Pers. Krystalle habe ich aus keiner dieser drei Pflanzen erhalten, indefs standen mir nur geringe Quantitäten zu Gebote, gröfsere würden gewifs mit besserem Erfolge in Arbeit genommen werden.

Da ich durch andere Arbeiten in Anspruch genommen diese Untersuchungen nicht fortsetzen kann, halte ich es

nicht für unangemessen noch zu bemerken, dafs man bei ziemlich gleicher Behandlung gröfserer Mengen frischen und rasch von seinem Albumin befreiten Ochsenblutes auch schliefslich eine Flüssigkeit bekommt, die so schön wie nur möglich die Scherer'sche Reaction ergiebt.

Ueber das fluorchromsaure Kali, eine neue Fluorverbindung;

von *August Streng.*

Schon seit Jahren hat man sich von mehreren Seiten Mühe gegeben, das freie Fluor darzustellen, und es scheinen auch diese Bemühungen mit Erfolg gekrönt worden zu sein, denn es werden die Eigenschaften des für Fluor gehaltenen, nach verschiedenen Methoden dargestellten Körpers von mehreren Forschern ziemlich übereinstimmend angegeben. Nach den vorliegenden Resultaten scheint die Hauptschwierigkeit der Darstellung des Fluors nicht sowohl in dem Mangel an passenden Gefäfsen, als vielmehr in der grofsen Verwandtschaft des Fluors zu dem Wasserstoffe zu liegen. Besonders leicht scheint das Wasser von dem Fluor unter Bildung von Fluorwasserstoff und unter Abscheidung von Sauerstoff zersetzt zu werden, so dafs bei der Darstellung des Fluors jedenfalls alle wasserhaltigen Stoffe vollkommen vermieden werden müssen. Wenn nun aus dem Verhalten der Fluorverbindungen geschlossen werden kann, dafs das Fluor in den chemischen Eigenschaften manche Aehnlichkeiten mit dem Chlor darbieten wird, so werden doch die Darstellungs-

weisen des Fluors von denen des Chlors in den meisten Fällen verschieden sein, weil bei den letzteren fast immer das Wasser eine Rolle mitspielt. Da aber, wo bei der Darstellung des Chlors aus irgend einer Chlorverbindung das Wasser völlig ausgeschlossen werden kann, wird der Vorgang der Chlorbildung auch bei analogen Fluorverbindungen als möglich vorausgesetzt werden können.

Geht man nun sämmtliche bekannte Darstellungsweisen des Chlors durch, so sind nur wenige aufzufinden, bei denen das Wasser völlig ausgeschlossen werden kann; hierzu gehören folgende : 1) Glühen von wasserfreiem Kupferchlorid; 2) Glühen der wasserfreien Chlorverbindungen edler Metalle; 3) Glühen des chlorchromsauren Kali's oder des sogenannten chromsauren Chlorkaliums, erhalten durch Einwirkung kochender Salzsäure auf saures chromsaures Kali.

Die beiden zuerst genannten Methoden der Chlordarstellung mögen hier unberücksichtigt bleiben, die zuletzt genannte verdient eine genauen Prüfung. Erhitzt man völlig getrocknetes chlorchromsaures Kali, so entwickelt sich ein völlig trockenes Chlorgas, während ein Gemenge von Chromoxyd, neutralem und saurem chromsaurem Kali im Rückstande bleibt :

$$3\,\mathrm{KO}\,.\,\mathrm{Cr_2}\begin{cases}\mathrm{O_5}\\ \mathrm{Cl}\end{cases} \text{kann zerfallen in} \begin{cases}\mathrm{KO}\,.\,2\,\mathrm{CrO_3}\\ 2\,\mathrm{KO}\,.\,\mathrm{CrO_3}\\ \mathrm{Cr_2O_3}\\ \text{und } 3\,\mathrm{Cl}\end{cases}$$

oder nach der typischen Schreibweise :

$$3\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\mathrm{Cr}}\mathrm{O_2}\\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{Cr}}\Theta_2\\ \mathrm{K_2}\end{matrix}\right.\begin{matrix}\Big\}\Theta_2\\ \Big\{\mathrm{Cl_2}\end{matrix} \text{ kann zerfallen in } \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\mathrm{Cr}}\Theta_2\\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{Cr}}\Theta_2\\ \mathrm{K_2}\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 2\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\mathrm{Cr}}\Theta_2\\ \mathrm{K_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \mathrm{Cr_2}\Theta_3 + 6\,\mathrm{Cl}.$$

Dieser Vorgang ist so verwickelt, dafs es sich der Mühe lohnen würde, noch genauer zu untersuchen, ob nicht etwa beim Erhitzen des Salzes neben Chlor noch Sauerstoff ent-

bunden wird, oder ob nicht ein Theil des Chlors zurückbleibt *).

Ist nun die Aehnlichkeit der Fluorverbindungen mit den Chlorverbindungen eine durchgreifende, so müfste nicht allein ein fluorchromsaures Kalium gleicher Zusammensetzung wie das chlorchromsaure sich darstellen lassen, sondern dieses Salz müfste beim Glühen auch Fluor entwickeln. Da nun eine solche Fluorverbindung meines Wissens bis jetzt noch nicht bekannt ist, so versuchte ich es, eine solche in ganz ähnlicher Weise zu erhalten, wie das chlorchromsaure Kali. Wie ich erwartet hatte, gelang diefs vollkommen.

In einer grofsen Platinschale wurde gepulvertes saures chromsaures Kali mit einer concentrirten Lösung von Fluorwasserstoffsäure im Ueberschusse bis zum Kochen erhitzt und nach der vollständigen Lösung des chromsauren Salzes zum Erkalten hingestellt. Dabei krystallisirte das fluorchromsaure Kali in rubinrothen, schwach durchscheinenden, quadratischen (viergliederigen) Octaëdern von der Gröfse bis zu zwei Linien. Mit dem Anlegegoniometer wurden die Endkantenwinkel zu 106° und die Seitenkantenwinkel zu 115° gefunden. Daraus berechnet sich die Länge der Hauptaxe c zu 1,12, wenn die der gleichwerthigen Axen a = 1 gesetzt wird. Andere Flächen als die des Octaëders habe ich nicht gefunden. Die Krystalle schmelzen bei höherer Temperatur zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. An der Luft werden sie oberflächlich matt und rothgelb; in Glasgefäfsen lassen sie sich nicht aufbewahren, da sich aus ihnen ein das Glas ätzendes Gas entwickelt, wahrscheinlich aus der in der eingeschlossenen Mutterlauge vorhandenen Flufssäure, viel-

*) Nach vorläufigen Versuchen scheint das Chlor zwar bis auf kleine Mengen wegzugehen; neben dem Chlor entwickelt sich aber auch Sauerstoff.

leicht aber auch daher rührend, dafs die Oberfläche der Krystalle Fluor verliert und dadurch matt und undurchsichtig wird.

Die Analyse dieses Salzes, besonders die Trennung der Chromsäure von dem Fluor und die Fluorbestimmung, bietet einige Schwierigkeiten dar, die kaum vollständig zu überwinden sein werden. Löst man das Salz in Platingefäfsen, deren man sich auch bei fast allen anderen Operationen bedienen mufs, in Wasser auf, versetzt mit kohlensaurem Natron und fällt mit Chlorcalcium, so erhält man einen nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag von kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium, dem aber namhafte Mengen von chromsaurem Kalk beigemischt sind. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Glühen des Niederschlags wird ein Theil der Chromsäure durch die reducirende Wirkung der Flammengase in Chromoxyd verwandelt, so dafs beim Behandeln mit Essigsäure dieses Oxyd stets dem Fluorcalcium beigemengt bleibt. Dampft man nun die geglühte Masse in der Platinschale zur Trockne und nimmt sie mit Wasser wieder auf, so erhält man nach dem Filtriren und Auswaschen stets ein chromoxydhaltiges Fluorcalcium. Aber auch chromsaurer Kalk kann beigemengt sein, so dafs man aus dem durch Behandeln mit Schwefelsäure und Alkohol als schwefelsaures Salz zu bestimmenden Kalkgehalt keinen ganz sicheren Schlufs auf den Fluorgehalt des Niederschlags machen kann. Aber auch durch Abziehen des besonders zu bestimmenden Chromoxyds im geglühten und gewogenen Fluorcalcium erhält man kein ganz sicheres Ergebnifs, weil man nicht wissen kann, ob man alles Chrom mit Kalk verbunden als Säure oder als Chromoxyd berechnen soll. Aufserdem ist die Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium an sich keine besonders gute Methode wegen der Löslichkeit dieses Körpers in Wasser;

da es aber keine bessere Methode giebt, so mufs man sich ihrer eben doch bedienen.

Nach dieser Methode erhielt ich in vier Versuchen folgenden Fluorgehalt : 1) 9,41; 2) 10,10; 3) 11,17; 4) 11,24.

Es wurde ferner versucht, das Fluor statt mit Chlorcalcium nach dem Zusatze von kohlensaurem Natron mit schwefelsaurer Magnesia zu fällen, einestheils weil das Fluormagnesium als völlig unlöslich bezeichnet wird, anderntheils weil die chromsaure Magnesia leicht löslich sein soll. Indessen erhielt ich auch hier neben Fluormagnesium und kohlensaurer Magnesia Chromsäure in den Niederschlag, so dafs nach dem Eindampfen mit Essigsäure und dem Behandeln mit Wasser das unlösliche Fluormagnesium auch etwas Chrom enthielt. Als ich es versuchte, die Lösung des fluorchromsauren Kalis ohne Zusatz von kohlensaurem Natron mit Ammoniak und schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia zu fällen, erhielt ich zwar ein ganz gutes Resultat. Diese Bestimmungsmethode ist aber defshalb nicht zu empfehlen, weil das Fluormagnesium sehr voluminös ist und sich sehr schlecht filtriren und auswaschen läfst. Nach dieser Methode fand ich den Fluorgehalt zu 11,06 pC.

Es wurde nun der folgende Weg eingeschlagen. Das fluorchromsaure Kali wurde nach dem Lösen in Wasser in einer Platinschale mit Alkohol und Salzsäure erwärmt bis alle Chromsäure reducirt war, das Chromoxyd darauf durch anhaltendes Erwärmen mit Ammoniak gefällt und nach dem Abfiltriren das Filtrat bis zur Verjagung der Ammoniaksalze mit überschüssigem kohlensaurem Natron erhitzt, mit Chlorcalcium gefällt und das neben kohlensaurem Kalk gefällte Fluorcalcium in bekannter Weise bestimmt. Diese Methode ging sehr gut von Statten, nur erhielt ich etwas zu geringe Resultate, was wohl zum Theil in der Löslichkeit des Fluor-

calciums, zum gröfseren Theil aber auch darin seinen Grund haben mag, dafs dem durch Ammoniak gefällten Chromoxyd auch nach anhaltendem Auswaschen mit kochendem Wasser wahrscheinlich noch kleine Mengen von Fluor anhaften, die bei der Bestimmung des Chromoxyds während des Glühens entfernt werden. — Nach dieser Methode erhielt ich nur 8,37 und 8,91 pC. Fluor.

Die Bestimmung des Chroms geschah stets in der eben angedeuteten Weise durch Reduction der Chromsäure mit Alkohol und Salzsäure und Fällen mit Ammoniak, wobei immer sehr genaue, gut mit einander und mit der Berechnung stimmende Resultate erhalten wurden. Es ergab sich hiernach bei verschiedenen Bestimmungen ein Chromsäuregehalt von 63,78, 63,81 und 63,80 pC.

Als ich es versuchte, nach dem Ausfällen des Fluors aus der ursprünglichen Lösung mit Chlorcalcium im Filtrat die Chromsäure zu reduciren und mit Ammoniak zu fällen, erhielt ich auch selbst dann zu hohe Resultate, wenn die salmiakhaltige Lösung anhaltend bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht wurde. Nach dem Glühen und Wägen zeigte der Niederschlag stets einen gröfseren oder geringeren Kalkgehalt.

Die Bestimmung des Kaliums wurde zuerst in der Art ausgeführt, dafs das Salz mit Schwefelsäure in einem Platintiegel zur Trockne verdampft und dann mit Salzsäure anhaltend gekocht wurde. Nach dem Fällen mit Ammoniak wurde filtrirt, das Filtrat eingedampft und das zurückbleibende schwefelsaure Kali geglüht und gewogen. Nach dieser Methode wurde indessen einmal nur die Hälfte, ein anderes Mal nicht der vierte Theil des Kaliums erhalten, weil bei dem Eindampfen mit Schwefelsäure sich ein nachher in Salzsäure unlöslicher Chromalaun gebildet hatte, der den

gröfsten Theil des Kaliums enthielt. Es wurde daher auch zum Zwecke der Alkalibestimmung das Salz mit Alkohol und Salzsäure behandelt, das Chromoxyd mit Ammoniak gefällt und das Filtrat von diesem Niederschlage eingedampft, bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze geglüht, nochmals mit Salzsäure eingedampft und der geglühte, aus Chlorkalium bestehende Rückstand gewogen. Es wurden hiernach bei verschiedenen Bestimmungen 24,87 bis 25,08 pC. Kalium gefunden.

Der sehr geringe Wassergehalt mufste mit besonderer Vorsicht bestimmt werden, weil durch Erhitzen neben Wasser auch fluorhaltige Gase entweichen konnten. Um nun diese letzteren zurückzuhalten, wurde eine abgewogene Menge des Salzes mit schwach geglühter und in einem verschlossenen Gefäfse erkalteter Mennige innig gemengt, in eine Glasröhre gebracht und geglüht, während ein langsamer Strom getrockneter Luft darüber geleitet wurde. Die aus der Röhre austretende, die Feuchtigkeit des Salzes enthaltende Luft wurde durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr geleitet. — Bei dem nur bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salze erhielt ich hiernach einen Wassergehalt von 0,37 und 0,35 pC. Nach dem Trocknen bei 100 bis 110° sank aber der Wassergehalt auf 0,09 pC.

Bei der Bestimmung des Glühverlustes wurde das abgewogene Salz in einem Platintiegel mehr oder weniger lang der Rothglühhitze ausgesetzt und gewogen, der Rückstand theils für sich, theils nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron mit Wasser ausgelaugt und nach dem Filtriren in der Lösung das Fluor nach den oben angegebenen Methoden von der Chromsäure getrennt und bestimmt.

Kalium	Chromsäure	Fluor	Wasser	Glühverlust	Fluorgehalt des Glührückstandes
24,87	63,78	8,37	0,37	7,56	4,00
25,09	63,80	8,91	0,35	7,60	5,51
24,98	63,81	9,41	0,36	7,69	6,40
im Mittel	63,80	10,10	im Mittel	8,07	7,62
	im Mittel	11,06		8,83	
		11,17		9,45	
		11,24		9,78	
		10,89		11,17	
		im Mittel aus den vier letzten Zahlen.			

	Durchschnittliche Zusammensetzung	Aus der Formel berechnet
Kalium	24,98	24,47
Chromsäure	63,80	63,74
Fluor	10,89	11,79
Wasser	0,36	
	100,03	100,00.

Hieraus berechnet sich, dafs auf ein Atom Kalium ein Atom Fluor und zwei Molecüle Chromsäure kommen, dafs sich also das Salz ausdrücken läfst durch die Formeln :

$$KFl + 2\,CrO_3 \text{ oder } KO + Cr_2\left\{\begin{matrix}O_5\\Fl\end{matrix}\right. \text{ oder } \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{Cr}\Theta_2\\\overset{''}{Cr}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\\\left.K_2\right\}Fl_2\end{matrix}$$

Es stimmt also dieses Salz vollständig mit dem chlorchromsauren Kali überein. Seine Bildung ergiebt sich aus folgender Reaction :

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Cr}\Theta_2\\\overset{''}{Cr}\Theta_2\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 2\,HFl = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{Cr}\Theta_2\\\overset{''}{Cr}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\\\left.K_2\right\}Fl\end{matrix} + H_2\Theta$$

$$\text{oder } KO\,.\,Cr_2O_6 + HFl = KO\,.\,Cr_2\left\{\begin{matrix}\Theta_5\\Fl\end{matrix}\right. + HO.$$

Aus den vorstehenden Mittheilungen ergiebt sich, dafs das fluorchromsaure Kali beim Glühen bedeutend an Gewicht abnimmt, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur und

je länger sie einwirkt, und dafs dabei der Fluorgehalt sich vermindert. Da nun das Salz selbst wasserfrei ist und auch keine Siliciumverbindung während des Glühens mit dem Salze in Berührung gekommen war, so kann auch der Fluorverlust nicht dadurch erklärt werden, dafs sich Fluorwasserstoff oder Fluorsilicium aus dem schmelzenden Gemenge entwickelt habe, und es liefse sich hiernach voraussetzen, dafs ähnlich wie das chlorchromsaure Kali beim Erhitzen Chlor, so das fluorchromsaure Salz freies Fluor entwickele. Indessen ist es sehr leicht möglich, dafs während des Glühens der Wassergehalt der Flamme zersetzend auf das schmelzende Salz eingewirkt habe unter Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure. Die Frage, ob das fluorchromsaure Kali beim Glühen freies Fluor entwickelt oder nicht, läfst sich daher nur durch einen Glühversuch unter Abschlufs der Luft, also in einer Platinretorte, die mir bis jetzt nicht zu Gebote steht, entscheiden. — Versuche, die ich in einer Glasretorte anstellte, gaben kein entscheidendes Resultat, denn ich erhielt beim Beginne des Erhitzens eine Entwickelung von Sauerstoffgas und erst bei steigender Temperatur Fluorsilicium. Hieraus ergiebt sich nur so viel, dafs das Salz bei höherer Temperatur Sauerstoff entwickelt; ob aber bei steigender Temperatur neben Sauerstoff auch Fluor in Freiheit gesetzt wird, mufs vorerst noch unentschieden bleiben.

Was die übrigen chemischen Eigenschaften des fluorchromsauren Kali's betrifft, so löst es sich in Wasser ziemlich leicht auf, besonders in der Siedhitze, scheidet sich aber beim Erkalten oder Verdunsten nicht unverändert ab, sondern wird zersetzt, indem saures chromsaures Kali auskrystallisirt und Fluorwasserstoffsäure gelöst bleibt. Hiernach stimmt also dieses Salz nicht allein in seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten zum Wasser vollständig mit dem chlorchromsauren Kali überein.

Sehr bemerkenswerth ist es aber, dafs beide Salze nicht mit einander isomorph sind, indem die Fluorverbindung in quadratoctaëdrischen Formen, die Chlorverbindung aber in schmalen plattgedrückten, wie es scheint rhombischen Säulen krystallisirt.

Diese beiden Salze haben aber noch ein besonderes theoretisches Interesse. Nach den Ansichten der neueren Typentheorie haben alle Körper von gleichem Typus gewisse typische Eigenschaften mit einander gemein. So soll allen Körpern des Wassertypus die Eigenschaft zukommen, dann zu zerfallen, wenn ein Atom Sauerstoff (Θ) ersetzt wird durch zwei Atome Chlor, die einem Sauerstoffatom äquivalent sind. Man stellt sich vor, dafs das zweiatomige Sauerstoffatom zwei Atome eines anderen einatomigen Körpers so zu sagen zusammenhalten könne zu Einem Ganzen. So würden z. B. in dem Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ die zwei Atome Wasserstoff zusammengehalten durch den zweiatomigen Sauerstoff; im Kaliumoxydhydrat $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ würde das einatomige Kalium und der einatomige Wasserstoff, im Alkohol $\left.\begin{matrix}\mathrm{G}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ das einatomige Radical G_2H_5 und der einatomige Wasserstoff zusammengehalten durch den zweiatomigen Sauerstoff. Wird nun dies Eine Atom Sauerstoff ersetzt durch eine äquivalente Menge von Chlor, also durch zwei Atome Cl, so hört, nach jener Vorstellung, die Ursache des Zusammenhalts der beiden Körper G_2H_5 und H auf und die Sauerstoffverbindung zerfällt in zwei Chlorverbindungen, nämlich in $\mathrm{G}_2H_5 . Cl$ und in HCl.

Diese Vorstellung, dafs zwei Atome oder Molecüle eines einatomigen Elements oder Radicals, oder dafs zwei Atome oder Molecüle zweier verschiedener einatomiger Elemente oder Radicale zusammengehalten werden könnten durch ein Atom oder ein Molecul eines zweiatomigen Elements oder

Radicals, wiederholt sich auch bei multipeln Typen und wird sogar als die mögliche Ursache des Zusammenhalts zweier oder mehrerer an einander gereihter Typen betrachtet. So denkt man sich die Bestandtheile der Schwefelsäure

$\begin{matrix}H\\ \overset{''}{S}\Theta_2\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}\Theta\\ \\ \}\Theta\end{matrix}$ dadurch zusammengehalten, dafs das erste Atom Wasserstoff und das Radical $\overset{''}{S}\Theta_2$, so weit dieses dem ersten Typus angehöhrt, an einander gebunden werden durch das erste typische Sauerstoffatom; dafs ferner das zweite Atom Wasserstoff und das Radical $\overset{''}{S}\Theta_2$, so weit dieses dem zweiten Typus angehört, zusammengehalten werden durch das zweite typische Sauerstoffatom; dafs aber das zweiatomige Radical $\overset{''}{S}\Theta_2$ seinerseits wieder das eigentliche Bindemittel des ganzen Atomcomplexes sei, indem es als Vertreter von zwei Atomen Wasserstoff, deren eines dem ersten, deren anderes dem zweiten Wassertypus angehört, in beide Typen übergreift. Wird nun hier der typische Sauerstoff ersetzt durch Chlor, also jedes Atom Sauerstoff durch zwei Atome Chlor, so zerfällt die Verbindung ebenfalls in 1) HCl, 2) $\overset{''}{S}\Theta_2 . Cl_2$ und 3) HCl, d. h. in zwei Molecüle Salzsäure und ein Molecül Chlorschwefelsäure.

Wird aber von den beiden typischen Sauerstoffatomen nur das Eine durch zwei Atome Chlor ersetzt, so tritt auch ein Zerfallen, jedoch in einer etwas anderen Weise ein.

$$\begin{matrix}H\\ \overset{''}{S}\Theta_2\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}\Theta\\ \\ \}\Theta\end{matrix} \text{ würde zerfallen } \begin{matrix}\text{in} & HCl\\ \text{und in} & \begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}Cl\\ \}\Theta\end{matrix}\end{matrix}$$

das wäre das Hydrat der Chlorschwefelsäure *).

Diese Vorstellung von dem Zusammenhalt chemischer

*) Die Chlorschwefelsäure so wie ihr Hydrat entstehen nach Williamson (diese Annalen XCII, 242) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäurehydrat.

Verbindungen mufs sich auch übertragen lassen auf das saure chromsaure Kali und sein Verhalten zu Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure. Dieser Vorstellung entsprechend müfste man das genannte Salz so schreiben :

$$\begin{array}{l} \left.\begin{matrix} K \\ \overset{''}{Cr}\Theta_2 \end{matrix}\right\}\Theta \\ \left.\begin{matrix} \overset{''}{Cr}\Theta_2 \\ \overset{''}{Cr}\Theta_2 \end{matrix}\right\}\Theta \\ \left.\begin{matrix} \overset{''}{Cr}\Theta_2 \\ K \end{matrix}\right\}\Theta \end{array}$$

Durch die Einwirkung der Salzsäure wird dieser Körper nun so verändert, dafs an die Stelle von Einem Atom Sauerstoff zwei Atome Chlor treten, und es müfste auch hier ein Zerfallen der Verbindung stattfinden in KCl und in

$$2\ \begin{matrix} \overset{''}{Cr}\Theta_2 \\ K \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \Theta_2 \\ Cl \end{matrix}\right. .$$

Eine solche Trennung findet aber in der That nicht statt, denn ein Salz, dessen Zusammensetzung durch die zuletzt angeführte Formel angegeben würde, bildet sich nicht, ist auch überhaupt nicht bekannt.

Man kann nun aber den chemischen Vorgang bei der Bildung des chlorchromsauren und fluorchromsauren Kali's nur dann in Einklang mit jener Vorstellung von dem Zusammenhalt chemischer Verbindungen bringen, wenn man das zweite typische Sauerstoffatom sich ersetzt denkt durch die zwei Atome Chlor :

$$\begin{array}{l} \left.\begin{matrix} K \\ \overset{''}{Cr}\Theta_2 \end{matrix}\right\}\Theta \\ \left.\begin{matrix} \overset{''}{Cr}\Theta_2 \\ \overset{''}{Cr}\Theta_2 \end{matrix}\right\}\Theta \\ \left.\begin{matrix} \overset{''}{Cr}\Theta_2 \\ K \end{matrix}\right\}\Theta \end{array} + 2\,HCl = \frac{\begin{matrix} K \\ \overset{''}{Cr}\Theta_2 \end{matrix}\left\}\begin{matrix} \Theta \\ Cl \end{matrix}\right.}{\begin{matrix} \overset{''}{Cr}\Theta_2 \\ K \end{matrix}\left\}\begin{matrix} Cl \\ \Theta \end{matrix}\right.} = 2\ \left.\begin{matrix} K \\ \overset{''}{Cr}\Theta_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} \Theta \\ Cl \end{matrix} .$$

Die letztere Formel entspricht wirklich der Zusammensetzung des chlorchromsauren Kali's und es wäre also diefs die rationelle typische Formel dieses Körpers und

$$\left.\begin{matrix} K \\ \overset{''}{Cr}\Theta_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} \Theta \\ Fl \end{matrix}$$

die rationelle typische Formel für das fluorchromsaure Kali, insofern man jener Vorstellung von der Zusammensetzung chemischer Verbindungen beipflichten will. Dann würden aber jene Körper nicht mehr dem Typus des Wassers zugezählt werden können, sondern sie würden dem gemischten Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}$ angehören, worin ein Atom Wasserstoff aus dem Wassertypus und ein Atom Wasserstoff aus dem Salzsäuretypus durch das zweiatomige Radical $\text{Er}\Theta_2$ ersetzt sind.

Eine ganz analoge Zusammensetzung hat nun auch das oben erwähnte Chlorschwefelsäurehydrat : $\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}$, nur ist hier statt des Kaliums der Wasserstoff und statt des Radicals der Chromsäure das Radical der Schwefelsäure eingetreten. Aber auch das Natronsalz dieser Chlorschwefelsäure, welches man durch Einwirkung von Chlornatrium auf das Hydrat unter Salzsäureentwickelung erhält, hat eine ganz gleiche Zusammensetzung wie das chlor- und fluorchromsaure Kali, es läfst sich nämlich wiedergeben durch die Formel :

$$\left.\begin{matrix}Na\\ \overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}.$$

Man sieht, diese drei Salze haben eine durchaus gleiche Zusammensetzung, so dafs auch hierin wieder die Aehnlichkeit der schwefelsauren und chromsauren Salze deutlich hervortritt.

Ueber ein dreibasisch-arsenigsaures Bleioxyd;

von *Demselben.*

Nach den Beobachtungen von Chancel*) wird eine alkalische Lösung von Chromoxyd gefällt durch alkalische Lösungen sowohl von Zinkoxyd als auch von Bleioxyd. Diefs Verhalten veranlafste mich, zu prüfen, ob auch andere in Kali lösliche Oxyde, mit solchen kalischen Lösungen zusammengebracht, Niederschläge geben. Die dieserhalb angestellten Versuche ergaben nicht allein die Bestätigung von Chancel's Beobachtungen, sondern auch eine Erweiterung derselben auf mehrere andere Oxyde. So erhielt ich in einer kalischen Lösung von Bleioxyd Niederschläge durch alkalische Lösungen von 1) Chromoxyd, 2) von Zinkoxyd, 3) von Zinnoxydul, 4) von Antimonoxyd, 5) von arseniger Säure. Die letztere Reaction interessirte mich vorzugsweise, so dafs ich veranlafst wurde, den entstandenen Niederschlag genauer zu untersuchen, indem ich mich der Hoffnung hingab, diese Reaction zu einer mafsanalytischen Bleiprobe benutzen zu können.

Löst man frisch gefälltes Bleioxydhydrat in Kali oder übersättigt man ein gelöstes Bleioxydsalz mit Kali und versetzt die Lösung mit einer kalischen Auflösung von arseniger Säure, so entsteht ein weifser, anfangs sehr feinkörniger, später etwas mehr flockig werdender Niederschlag. Hatte man zur Fällung einen Ueberschufs von arseniger Säure genommen, so enthält die abfiltrirte Lösung nur noch sehr kleine Mengen von Bleioxyd. Es ergiebt sich hieraus, dafs

---

*) Journal für pract. Chem. LXX, 378.

der entstandene Niederschlag, der, wie weiter unten gezeigt werden soll, aus basisch-arsenigsaurem Bleioxyd besteht, eines der wenigen Bleioxydsalze ist, welche in Kali unlöslich oder doch sehr schwerlöslich sind.

Der so erhaltene Niederschlag bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein weifses in Wasser fast unlösliches Pulver. Als eine Probe desselben mit Wasser gekocht und abfiltrirt wurde, gab das Filtrat mit Schwefelammonium keine Reaction, zum Zeichen, dafs sich im Wasser kein Bleioxyd gelöst hatte, wohl aber gab die angesäuerte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Trübung von Schwefelarsenik; durch Wasser wird dem Körper also arsenige Säure entzogen.

In Salpetersäure und Essigsäure ist der Körper leicht löslich.

Vom Lichte wird er langsam geschwärzt, wahrscheinlich unter Abscheidung von Bleisuboxyd.

In schwacher Rothglühhitze schmilzt der Niederschlag, indem er sich schwärzt; dabei entweicht ein weifser Rauch von arseniger Säure. Beim Erkalten erstarrt er zu einer in dickeren Schichten dunkelgraugrünen, in dünneren Schichten gelben Masse, die beim Pulverisiren und Behandeln mit Wasser deutlich erkennen läfst, dafs sie aus dem mechanischen Gemenge eines grauen und eines weifsen Körpers besteht. Der graue Körper besteht vielleicht aus Bleisuboxyd.

Die Zusammensetzung des Niederschlags wurde in folgender Weise gefunden. Die abgewogene Menge, anhaltend einer Temperatur an 130 bis 140° C. im Luftbade ausgesetzt, gab einen dem Wassergehalt entsprechenden Gewichtsverlust. Indessen ist es noch fraglich, ob die angegebene Temperatur zum vollständigen Austreiben des Wassers genügend ist; eine höhere konnte jedoch nicht angewandt werden, weil sonst auch arsenige Säure mit verflüchtigt worden wäre.

Die getrocknete Substanz wurde nun in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft, mit schwefelsäurehaltigem Wasser wieder aufgenommen und filtrirt. Das schwefelsaure Bleioxyd wurde als solches bestimmt. Im Filtrat wurde nach dem Uebersättigen mit Ammoniak die durch das Auflösen des Salzes in Salpetersäure gebildete Arsensäure mit schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia gefällt und in bekannter Weise bestimmt. In der von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach dem Abdunsten des Ammoniaks und nach Zusatz von Salzsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die kleine Antimonmenge gefällt und als Schwefelantimon bestimmt, die der mir zu Gebot stehenden arsenigen Säure selbst dann beigemengt war, wenn ich dieselbe in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und durch theilweises Eindampfen wieder abgeschieden hatte und die auch in den Niederschlag des arsenigsauren Bleioxyds mit eingetreten war.

In zwei Analysen, jede mit frisch bereitetem Materiale angestellt, erhielt ich folgende Resultate :

	I.		II.	
Angewandt	1,595	Grm.	1,053	Grm.
HO	0,0236	„	0,0143	„
PbO, SO_3	1,6624	„	1,0756	„
$\left.\begin{matrix}2\,MgO\\ AmO\end{matrix}\right\} AsO_5 + HO$	0,6195	„	0,4293	„
SbS_3	0,0175	„	0,0600	„

Also in Proçenten :

	I.	II.	Mittel	Sauerstoff		berechnet
Bleioxyd	76,25	75,16	75,70	5,427		77,17
Arsenige Säure	20,16	21,61	20,88	5,061	5,172	22,83
Antimonoxyd	0,94	0,49	0,71	0,111		
Wasser	1,47	1,37	1,42			
	98,82	98,63	98,71			100,00.

Mittel aus drei anderen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analysen :

		Sauerstoff	
Bleioxyd	75,35	5,402	
Arsenige Säure	21,61	5,239	5,287
Antimonoxyd	0,31	0,048	
Wasser	1,15		
	98,42.		

Die Schwankungen in der Zusammensetzung haben ihren Grund darin, dafs beim Auswaschen des Niederschlags die im Wasser sich lösende Menge von arseniger Säure eine wechselnde ist. Der Gehalt an arseniger Säure müfste defshalb auch etwas gröfser sein, als er gefunden wurde, und man kann annehmen, dafs der Sauerstoff in Säure und Basis gleich ist, obgleich in den Analysen der Sauerstoff der Säure etwas niedriger gefunden worden ist, als derjenige der Basis. Hiernach berechnet sich folgende Formel : $3\,PbO + AsO_3$.

Der Verlust bei der Analyse ist wahrscheinlich auf Rechnung des zu niedrig gefundenen Wassergehalts zu setzen. Würde der Wassergehalt 2,03 pC. betragen, so würde diefs einem Sauerstoffgehalte von 1,809, das ist aber $= \frac{5,427}{3}$ entsprechen; die Formel für die wasserhaltige Verbindung wäre dann : $3\,PbO + AsO_3 + HO$.

Ein anderer Theil des Verlustes bei der Analyse hat aber seinen Grund in einem geringen Kaligehalte des Pulvers, der sich durch anhaltendes Auswaschen mit kochendem Wasser zwar würde entfernen lassen, dann würde aber der Gehalt an arseniger Säure noch stärker herabgehen. In einer Probe des dreibasisch-arsenigsauren Bleioxyds fand ich z. B. einen Gehalt von 0,14 pC. Kali.

Es wurde nun versucht, die Fällbarkeit des Bleioxyds durch arsenige Säure in alkalischer Lösung zu einer Bleiprobe zu benutzen. Zu diesem Zwecke wurden $^3/_{10}$ Aeq. salpetersaures Bleioxyd für sich und $^1/_{10}$ Aeq. arsenige Säure, diese

nach Zusatz von Kali, zu 1 Liter in Wasser gelöst, wodurch ich zwei gleichstehende Lösungen erhielt. Von der Bleilösung wurden nun 10 CC. genommen und nach dem Uebersättigen mit Kali bis zur Auflösung des entstandenen Niederschlags mit 20 CC. der titrirten Arsenlösung versetzt, die Flüssigkeit sammt Niederschlag auf 100 CC. verdünnt, durch ein trockenes Filter gegossen und von dem Filtrat 50 CC. mit doppelt-kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt und mit einer titrirten Jodlösung (12,7 Grm. in 1 Liter; 20 CC. derselben entsprechen 10 CC. der Arsenlösung) die vorhandene arsenige Säure bestimmt. Wenn diese Bleiprobe gute Resultate geben sollte, so mufsten genau 10 CC. Jodlösung verbraucht werden; es wurden aber stets 10,6 bis 10,8 CC. gebraucht, so dafs in der Lösung immer mehr arsenige Säure enthalten war, als der Berechnung nach vorhanden sein sollte. Diefs läfst sich dadurch erklären, dafs das dreibasisch-arsenigsaure Bleioxyd in Kali nicht ganz unlöslich ist; der Ueberschufs von arseniger Säure in der Lösung entspricht also dem in dem Kali gelösten arsenigsauren Bleioxyd. Diese, wenn auch nur geringe Löslichkeit dieses Körpers in Kali ist daher der Grund, wefshalb sich derselbe zu einer genaueren Bleiprobe nicht eignet. Da die Ergebnisse der Versuche dieselben blieben, auch wenn die den Niederschlag enthaltende Lösung mit Alkohol oder mit überschüssigem Salmiak behandelt worden war, so mufsten die Versuche aufgegeben werden.

Ich will noch bemerken, dafs, wenn man aus der verbrauchten Jodmenge und aus der angewendeten Menge arseniger Säure den Bleioxydgehalt des in den 10 CC. enthaltenen salpetersauren Bleioxyds (0,4965 Grm.) mit Zugrundelegung der Analyse des arsenigsauren Bleioxyds berechnet, man 67,33 pC. Bleioxyd erhält, was mit dem wirklichen Gehalt des salpetersauren Bleioxyds sehr gut übereinstimmt. — Da

indessen aus den oben angegebenen Gründen die Analyse nicht als vollkommen richtiger Ausdruck für die Zusammensetzung des basisch-arsenigsauren Bleioxyds betrachtet werden kann, so ist auch jene Uebereinstimmung wahrscheinlich eine nur zufällige.

Ueber die chemischen Beziehungen der sogenannten Alkoholradicale;

von *Carl Schorlemmer.*

Die isomeren Glieder der zwei Gruppen, in welche die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} der Art ihrer Bildung nach getheilt werden, nämlich die Hydrüre und die s. g. Radicale, zeigen bekanntlich eine überaus grofse Uebereinstimmung unter einander. Der einzige Unterschied in den physikalischen Eigenschaften ist die Verschiedenheit der Siedepunkte. Wurtz hat indessen kürzlich auf ähnliche Abweichungen bei den Siedepunkten von Hydrüren, die chemisch identisch erscheinen, aufmerksam gemacht und dieselben mit physikalischer Isomerie bezeichnet *). In Bezug auf das chemische Verhalten sind nur bis jetzt die Hydrüre genauer untersucht worden; dieselben werden durch Ersetzung eines Atoms Wasserstoff durch Chlor in die betreffenden Chloride verwandelt. Die Radicale sind in dieser Beziehung noch wenig studirt. Frankland und Wurtz haben nachgewiesen, dafs sich in denselben ebenfalls Wasserstoff durch Chlor ersetzen läfst, aber nur Verbindungen,

*) Compt. rend. LVI, 1164 (diese Annalen CXXVIII, 225).

welche zwei oder vier Atome Chlor enthalten, dargestellt. Frankland *) hat auf diese Weise nachgewiesen, dafs das Methyl sich chemisch verschieden von dem isomeren Aethylwasserstoff verhält, insofern, als durch Einwirkung von einem Raumtheile Chlor auf zwei Raumtheile Methyl ein gasförmiges, dagegen durch dieselbe Reaction auf Aethylwasserstoff ein flüssiges Substitutionsproduct erhalten wird, und er hat dadurch gezeigt, dafs ein wesentlicher Unterschied zwischen Hydrür und Radical besteht und die letzteren nicht Homologe des Sumpfgases hin, wie Laurent und Gerhardt zuerst annahmen.

Die nachfolgende kurze Mittheilung enthält die ersten Ergebnisse einer Arbeit über die Derivate der s. g. Radicale, wobei ich namentlich im Auge hatte, ein Atom Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, um die so erhaltenen Chlorverbindungen mit den aus den Hydrüren erhaltenen zu vergleichen.

Zum Ausgangspunkte wählte ich das mit dem Heptylwasserstoff isomere Aethyl-Amyl C_7H_{16} und das bei der Darstellung desselben zugleich auftretende Amyl $C_{10}H_{22}$.

1) *Aethyl-Amyl.* — Leitet man Chlor in Aethyl-Amyl, in welchem man etwas Jod aufgelöst hat, so wird dasselbe unter Wärmeentwickelung und Bildung von Chlorwasserstoff verschluckt. Unterbricht man die Einwirkung des Chlors ehe aller Kohlenwasserstoff angegriffen ist und unterwirft das gechlorte Product wiederholten fractionirten Destillationen, so erhält man eine gröfsere Menge einer bei 150° und eine kleinere einer gegen 190° siedenden Flüssigkeit. Die bei 150° siedende Flüssigkeit ist identisch mit dem von mir früher beschriebenen Chlorheptyl **); sie hat denselben Siede-

*) Diese Annalen LXXVII, 244.

**) Diese Annalen CXXVII, 108.

punkt und die sonstigen characteristischen Eigenschaften desselben. Folgende Chlorbestimmungen zeigen, dafs es die Zusammensetzung $C_7H_{15}Cl$ hat.

1) 0,3327 Grm. Substanz gab 0,3578 Chlorsilber.

2) 0,1932 Grm. Substanz gab 0,1875 Chlorsilber und 0,0140 metallisches Silber.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_7	84	62,45	—	—
H_{15}	15	11,15	—	—
Cl	35,5	26,40	26,60	26,39
	134,5	100,00.		

Die Identität beider wurden ferner dadurch nachgewiesen, dafs die beiden Chloride durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat in zugeschmolzenen Röhren in Heptylsulphhydrat $C_7H_{16}S$ verwandelt wurden. Es wurde in beiden Fällen eine bei 155 bis 158° siedende farblose Flüssigkeit erhalten, die nach Mercaptan und zugleich etwas aromatisch riecht und alle die den Mercaptanen characteristischen Reactionen zeigt. 0,1955 Grm. der aus Aethyl-Amyl erhaltenen Verbindung gaben nach der von Carius beschriebenen Methode 0,3470 Grm. schwefelsaures Baryum, das 24,38 pC. Schwefel entspricht; die Formel $C_7H_{16}S$ verlangt 24,24 pC. Schwefel.

Die gegen 190° siedende Flüssigkeit hat die Zusammensetzung $C_7H_{14}Cl_2$; 0,1775 Grm. der Substanz gaben 0,2890 Chlorsilber und 0,0085 metallisches Silber, was 41,85 pC. Chlor entspricht, während obige Formel 42,01 Chlor verlangt; diese Verbindung läfst sich als einfach-gechlortes Chlorheptyl betrachten und scheint mir mit dem von Limpricht*) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Oenanthol

*) Diese Annalen CIII, 180.

dargestellten Oenanthylenchlorid, das bei 191° siedet, identisch zu sein, ebenso wie die auf analoge Weise dargestellten Verbindungen der Aethylreihe, das einfach-gechlorte Chloräthyl und das Aethylidenchlorid, nach Beilstein identisch sind *).

2) *Amyl.* — Amyl verhält sich gegen Chlor ganz auf dieselbe Weise wie Aethyl-Amyl. Durch fractionirte Destillation der gechlorten Flüssigkeit erhält man eine gröfsere Menge der bei ungefähr 200° siedenden Verbindung $C_{10}H_{21}Cl$.

1) 0,2070 Grm. Substanz gaben 0,1575 Chlorsilber und 0,0075 metallisches Silber.

2) 0,1890 Grm. Substanz gaben 0,1355 Chlorsilber und 0,0120 metallisches Silber.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_{10}	120	68,00	—	—
H_{21}	21	11,90	—	—
Cl	35,5	20,10	20,08	20,01
	176,5	100,00.		

Wurtz beschreibt unter den Producten der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol den Diamylwasserstoff $C_{10}H_{22}$, der bei 155 bis 157° siedet und aus dem er das Chlordiamyl $C_{10}H_{21}Cl$ als eine bei 190 bis 200° siedende Flüssigkeit erhielt **). Cahours und Pelouze erhielten aus dem amerikanischen Steinöl einen Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung und 160 bis 162° Siedepunkte, den sie Rutylwasserstoff nennen; das Chlorrutyl siedet bei 204 bis 206° ***).

---

*) Diese Annalen CXIII, 110.

**) Compt. rend. LVI, 1246 (diese Annalen CXXVIII, 233).

***) Daselbst LVI, 512 u. LVII, 68 (diese Annalen CXXVII, 190 u. CXXIX, 92).

Ich glaube, dafs diese zwei Kohlenwasserstoffe identisch mit dem bei 158° siedenden Amyl sind, jedenfalls werden es die drei daraus dargestellten Chloride sein. Die geringe Abweichung der Siedepunkte ist leicht erklärlich, wenn man die Schwierigkeiten bedenkt, die sich darbieten bei der Isolirung von Körpern von constantem Siedepunkt aus einem Gemisch, das aus einer grofsen Anzahl ähnlicher Verbindungen besteht.

Die erwähnten Verbindungen möchte man wohl am Besten mit dem Namen Decatylverbindungen bezeichnen.

Ob die gröfsere Abweichung in den Siedepunkten, die bei vielen gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen dieser Reihe vorkommen, nur von fremden Beimischungen herrühre, die den Siedepunkt oft bedeutend verändern, wie ich diefs früher von dem Amylwasserstoff nachgewiesen habe *), oder ob zwei oder mehrere Reihen dieser Kohlenwasserstoffe existiren, die physikalisch isomer, chemisch aber identisch sind, mufs vorläufig dahin gestellt bleiben. Die von mir früher untersuchten Kohlenwasserstoffe zeigen zum Theil höhere Siedepunkte, als auf andere Weise erhaltene von gleicher Zusammensetzung.

Da ich dieselben vermittelst starker Säuren gereinigt hatte, so dachte ich, dafs es möglich wäre, dafs diese Säure Einflufs auf den Siedepunkt gehabt hätte. Zur Lösung dieser Frage brachte ich reines, constant bei 88° siedendes Aethyl-Amyl mit einem grofsen Ueberschufs eines Gemisches von starker Salpetersäure und Schwefelsäure zusammen und liefs dieselben unter häufigem Umschütteln 14 Tage lang stehen. Die Säure wurde dann entfernt, das Aethyl-Amyl, das seiner Menge nach ziemlich gleich geblieben war, wurde mit Wasser

---

*) Diese Annalen CXXVII, 311.

gewaschen, über Kalihydrat getrocknet und über Natrium destillirt; die ganze Menge siedete wieder constant bei 88°.

Aus den Resultaten der vorliegenden Arbeit glaube ich den Schlufs ziehen zu können, dafs zwischen den Hydrüren und den s. g. Radicalen keine chemische Verschiedenheit stattfindet, sondern dafs dieselben nur physikalisch isomer sind, wenigstens die höheren Glieder dieser Reihe.

Die Bildung derselben ist demnach eine wirkliche Synthese, analog den Synthesen von Amylen aus Jodallyl und Zinkäthyl, die Wurtz uns kennen lehrte *), und der von Amylen und Propylen aus Zinkäthyl und Chloroform, die Beilstein und Rieth entdeckt haben **).

Wenn diese Ansicht richtig ist, so bieten sich eine Menge wichtiger Fragen dar, von denen ich hier kurz einige erwähnen will.

Wie schon erwähnt sind Methyl- und Aethylwasserstoff nicht identisch nach den Versuchen von Frankland. Es fragt sich nun, wie verhalten sich die zwischen C_2H_4 und C_7H_{16} liegenden Körper. Geben nur die zwei untersten Glieder verschiedene Derivate oder zeigen auch höhere Glieder eine solche Verschiedenheit? Wo hört dieselbe auf, oder wird dieselbe kleiner und kleiner, je höher wir in der Reihe aufsteigen?

Durch diesen Aufbau kohlenstoffreicherer Verbindungen wird uns wohl das Mittel gegeben sein, die höchsten Glieder der Reihe, die sich nicht durch fractionirte Destillation erhalten lassen, rein darzustellen und so das dunkele Gebiet der s. g. Paraffine etwas aufzuhellen.

Es fragt sich ferner, wenn man in Kohlenwasserstoffen

*) Diese Annalen CXXIII, 202.

**) Daselbst CXXIV, 242.

anderer Reihen Wasserstoff durch Methyl, Aethyl, Propyl u. s. w. ersetzt, wie verhalten sich die s. g. dargestellten Verbindungen zu den schon bekannten Homologen dieses Kohlenwasserstoffs? Um ein concretes Beispiel anzuführen, wird Methyl-Phenyl identisch oder nur isomer mit Toluol sein, und gehören die Derivate desselben in die Tolyl- oder in die Benzylreihe, oder bilden sie eine besondere Reihe für sich?

Indem man zwei- und mehratomige Radicale mit ins Spiel zieht, kann man vielleicht von Verbindungen mit niederem Kohlenstoffgehalt auf einmal zu solchen mit viel höherem Kohlenstoffgehalte aufsteigen, z. B. von der Aethylreihe in die Hexylreihe durch folgende Reaction:

$$C_2H_4J_2 + 2\,C_2H_5J + 4\,Na = C_6H_{14} + 4\,NaJ.$$

Die s. g. Radicale anderer Reihen scheinen sich den Radicalen der Alkoholgruppe ähnlich zu verhalten.

Der durch die Einwirkung von Natrium auf Monobrombenzol von Fittig dargestellte Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{10}$, den derselbe als Phenyl ansieht, ist, wie derselbe gezeigt hat, der dem Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$ entsprechende Kohlenwasserstoff *), d. h. er steht zu demselben in ähnlicher Beziehung, wie Benzol C_6H_6 zu Phenylendiamin $C_6H_8N_2$, und man kann diese Bildung des Phenyls als die Synthese eines der Reihe C_nH_{2n-8} angehörigen Körpers betrachten.

Ich hoffe baldigst weiteres, auf Beantwortung obiger Fragen bezügliche mittheilen zu können.

Owens College, Manchester, November 1863.

---

*) Diese Annalen CXXIV, 275.

Ueber Narceïn,

von *O. Hesse.*

Unter den Alkaloïden des Opiums ist das Narceïn besonders durch das Verhalten zu kochendem und kaltem Wasser ausgezeichnet, so dafs seine Darstellung keine Schwierigkeit darbietet, namentlich wenn man das von Anderson *) befolgte Verfahren anwendet. Gleichwohl weichen darüber die älteren Angaben von Pelletier **) und Couërbe ***) bedeutend von denen Anderson's ab und letzterer Chemiker sagt selbst, dafs ein aus der chemischen Fabrik von Robiquet, Pelletier und Caventou bezogenes Präparat nicht ganz mit seinem Narceïn übereinstimme, wie schon aus der Vergleichung der procentischen Zusammensetzung beider hervorgeht. Es gab nämlich das Narceïn aus der besagten Fabrik

		$C_{46}H_{29}NO_{18}$ verlangt
C	62,70 pC.	59,63 pC.
H	6,53 „	6,28 „
N	4,22	3,02

In Folge dieser Differenzen habe ich schon vor längerer Zeit die folgenden Versuche ausgeführt, die ich jetzt mittheile, nachdem ich erfahren habe, dafs Anderson diesen Gegenstand weiter bearbeitet.

*) Diese Annalen LXXXVI, 180.

**) Daselbst V, 163.

***) Daselbst XVII, 171.

Das auf verschiedene Weise erhaltene Narceïn krystallisirt aus kochendem Wasser in langen weifsen Prismen, welche beim Trocknen etwas Wasser zurückhalten, das sich erst bei 110 bis 115° C. vollständig entfernen läfst. Alsdann ist es nach der Formel $C_{46}H_{29}NO_{18}$ zusammengesetzt, denn es gaben

0,218 Grm. Substanz 0,474 Grm. CO_2 und 0,1275 Grm. HO.

	$C_{46}H_{29}NO_{18}$	Versuch	Anderson fand	
C	59,68	59,29	59,64	59,63
H	6,28	6,49	6,38	6,45.

Es schmilzt bei 145°,2 C. (corrigirt) zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten amorph erstarrt. Stärker erhitzt färbt es sich immer dunkeler und entwickelt endlich ammoniakalische, stark nach Häringslake riechende Dämpfe. Hat man die Substanz nicht zu lange der Zersetzungstemperatur ausgesetzt, so giebt der braune Rückstand an Wasser eine Substanz in geringer Menge ab, welche mit Eisenchlorid eine sehr beständige blaue Färbung giebt. In Aether ist die färbende Materie unlöslich.

Das Alkaloïd löst sich sehr leicht in kochendem Wasser und Alkohol, so wie in heifser verdünnter Essigsäure, und krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten beim Erkalten in dünnen Prismen, während ein geringer Theil gelöst bleibt. Bei 13° C. löst sich nämlich ein Theil Narceïn in 1285 Theilen Wasser, 945 Theilen 80procentigem Alkohol und etwa 800 Theilen verdünnter Essigsäure. Nach Pelletier löst sich das Narceïn in 375 Theilen Wasser von 14°, so dafs schon daraus die Unreinheit der von Pelletier beschriebenen Substanz folgt. Das Verhalten des Narceïns zu Salpetersäure und Chlorwasserstoff habe ich so gefunden, wie es von Anderson angegeben wurde; dagegen bemerkte

ich, dafs concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen durch die Substanz nicht grün, sondern schwarz (in dünneren Schichten violett) gefärbt wird.

Von den Salzen des Narceïns wurden folgende dargestellt:

Schwefelsaures Narceïn. — In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Narceïn bei Kochhitze sehr leicht auf und krystallisirt daraus in Verbindung mit Schwefelsäure in kleinen Prismen. Bringt man einige Krystalle des Sulfates auf feuchtes blaues Lackmuspapier, so zeigt sich anfänglich keine Röthung, allein bei längerer Berührung mit kaltem Wasser wird Säure abgeschieden. Durch kochendes Wasser wird ein Theil des Salzes sogleich in Narceïn und Schwefelsäure zerlegt.

Pikrinsaures Narceïn scheidet sich beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Narceïn mit Pikrinsäure als eine ölige gelbe Masse ab, die sich in kochendem Wasser leicht löst.

Gallusgerbsaures Narceïn bildet grauweifse Flocken, welche sich in kochendem Wasser etwas lösen.

Quecksilberchloridsalz. — Die erwärmte wässerige Lösung des salzsauren Narceïns wird durch HgCl milchig getrübt, bei einiger Concentration ölig gefällt; in jedem Fall erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit eine gelbliche ölige Ausscheidung, welche sich nach einiger Zeit in kleine Krystalle umsetzt. Das Salz bildet weifse, concentrisch gruppirte kurze Prismen, etwas löslich in Salzsäure und kochendem Wasser, anscheinend unlöslich in kalter concentrirter Schwefelsäure, wenigstens färbte sich diese dadurch nicht roth. Beim Erhitzen schmolz das Salz

in der Säure und zeigte allmälig das weiter oben beschriebene Verhalten des Narceïns zu concentrirter Schwefelsäure.

Platinchloridsalz. — Wenn eine verdünnte wässerige, mit HCl angesäuerte Lösung des Narceïns bei Siedehitze mit Platinchlorid vermischt wird, so entstehen nach einiger Zeit hübsche Prismen des Doppelsalzes; war aber die Lösung concentrirt, so scheidet sich sogleich eine amorphe Fällung aus, die bald krystallinisch wird. Das krystallisirte Salz enthält 2 HO, welche bei etwa 110° C. entweichen. Es gaben

a. 0,5193 Grm. im Exsiccator getrockneter Substanz bei 110° C. 0,0134 Grm. HO.

b. 0,5117 Grm. Substanz 0,0148 Grm. HO.

	$C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl + $PtCl_2$ + 2 HO	a.	b.
2 HO	2,61 pC.	2,57	2,89 pC.

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes:

a. 0,5059 Grm. lieferten 0,0728 Grm. Pt.

b. 0,3845 „ „ 0,0563 „ „

	$C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl + $PtCl_2$	a.	b.
Pt	14,74 pC.	14,39	14,64 pC.

Goldchloridsalz. — Gelber Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst und sich daraus beim Erkalten ölig abscheidet. Beim längeren Kochen der Flüssigkeit wird Gold reducirt.

Ueber das flüchtige Alkaloïd der Arnica;

von *Demselben*.

Nach einer Mittheilung von Peretti *) liefert die Arnica montana bei ihrer Destillation mit Wasser und Kalihydrat ein alkalisches Destillat, das ein eigenthümliches Alkaloïd enthält. Dasselbe neutralisirt Citronensäure vollständig; wird jedoch die neutrale Salzlösung gekocht, so entweicht ein Theil des Alkaloïdes und läfst sich durch Condensation der Dämpfe wieder gewinnen. Weiteres ist über die Eigenschaften des fraglichen Alkaloïdes nicht angegeben, doch glaubt Peretti, dafs dasselbe noch von einigen anderen Pflanzen und Pflanzentheilen unter gleichen Umständen geliefert werde.

Ich habe Arnica mit Wasser destillirt, das bald mit Kalilauge, bald mit Kalkhydrat alkalisch gemacht worden war, und immer ein schwach alkalisch reagirendes Destillat, doch nie ein *besonderes* Alkaloïd erhalten, indem das alkalische Princip aus nichts weiter als einem Gemenge von Ammoniak und Spuren von Trimethylamin bestand.

Stuttgart, den 16. November 1863.

---

*) Bulletino della Corrispondenza Scientifica di Roma, Nr. 30, 1861.

Notiz über Naphtylaminfarbstoffe;

von *Hugo Schiff*.

Wir hatten Gelegenheit, den von uns früher in diesen Annalen Bd. CI, S. 90 neben anderen farbigen Reactionen des Naphtylamins beschriebenen und als Oxynaphtylamin bezeichneten violetten Farbstoff mit dem Orginalpräparat des Piria'schen Naphtaméin's, welches sich in der hiesigen Sammlung befindet, zu vergleichen und wir haben beide Substanzen völlig übereinstimmend gefunden. Der Erwähnung werth möchte noch sein, dafs das Naphtylaminviolett sich reichlich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Essigäther auflöst.

Die Formel $C_{10}H_9NO$, welche das einfachste Verhältnifs der Bestandtheile des Oxynaphtylamins ausdrückt, entspricht gewissermafsen der älteren Formel $C_6H_{12}N_2O$ für das Azaléin. Die Formel des Letzteren hat man jetzt multiplicirt, seitdem man die Verbindung als Rosanilinnitrat betrachtet. Eine solche Multiplication der Formel wäre vielleicht auch für das Oxynaphtylamin möglich und wir wollen in dieser Beziehung nur bemerken, dafs die Bildungsweise der Anilin- und Naphtylaminfarbstoffe wesentlich verschieden ist. Die letzteren bilden sich schon in ziemlich verdünnten wässerigen Lösungen der Naphtylaminsalze bei gewöhnlicher Temperatur, ohne dafs sich dabei Ammoniak entwickelte oder die Säure des Naphtylaminsalzes in den Farbstoff einträte, während für die Anilinfarbstoffe eine Entwickelung von Ammoniak und der Eintritt der Säure wesentlich ist. Dafür, dafs das Naphtylaminviolett ein directes Oxydationsproduct des Naphtylamins und die Säure ohne Einflufs auf die

Färbung ist, sprechen auch die Beobachtungen, dafs der Farbstoff durch Alkalien nicht verändert wird, und dafs er sich direct aus dem Naphtylamin erzeugt, wenn man dasselbe dem Lichte ausgesetzt läfst. Ein in meiner Sammlung befindliches Präparat der Base fand sich nach sieben Jahren fast gänzlich in eine violette Paste verwandelt. Alle diese Umstände deuten darauf hin, dafs Anilin- und Naphtylaminfarbstoffe verschiedene chemische Constitution besitzen.

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Naphtylaminsalze mit tief blaugrüner Farbe. Wird bei Anwendung des Chlorhydrats der Base der Säure noch wenig concentrirte Salpetersäure zugesetzt, so dafs sich ein wenig Salpetersalzsäure bildet, und diese Lösung dann unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit Wasser verdünnt, so entsteht ein prächtig *scharlachrother* Farbstoff, welcher nach vorläufigen Untersuchungen ein Nitroproduct zu sein oder zu enthalten scheint. Man kann zu dessen Darstellung auch die säurefreie Base benutzen, in welchem Falle der schwefelsauren Lösung etwas Königswasser zugesetzt wird.

Aus dem Disulfonaphtylcarbamid haben wir in ähnlicher Weise einen *gelben* Farbstoff erhalten.

Pisa, Ende November 1863.

Ausgegeben am 15. Februar 1864.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIX. Bandes drittes Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Giefsen.

Ueber Einwirkung von Brom auf Acetylchlorid, Eigenschaften des dabei sich bildenden Monobromacetylbromids und daraus sich ableitende Producte; als Beitrag zur Darstellung substituirter Anhydride;

von Dr. *Alex. Naumann.*

Die Anhydride der einatomigen organischen Säuren oder die s. g. wasserfreien Säuren wurden 1852 von Gerhardt durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf Salze organischer Säuren entdeckt, nachdem schon von ihm vorausgesehen *) war, dafs dieselben dem Typus „Wasser" angehören müfsten :

Wasser	Benzoësäureanhydrid
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$.

Als besonderer Beweisgrund für die Richtigkeit dieser typischen Betrachtungsweise der Anhydride und die Untheil-

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXII, 128 u. 131.

barkeit der Formel derselben diente Gerhardt die von ihm gleichzeitig gemachte Entdeckung intermediärer Anhydride *), dem Typus „Wasser“ angehörig, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Säureradicale vertreten seien, z. B.

$$\text{Acetylbenzoylanhydrid} \left.\begin{matrix} C_2H_3\Theta \\ C_7H_5\Theta \end{matrix}\right\}\Theta.$$

Es gab so die Entdeckung der Anhydride für Gerhardt einen Hauptstützpunkt **) zur Verallgemeinerung und Ausbildung der die Vorzüge der früher sich feindlich einander gegenüberstehenden Substitutions- oder älteren Typentheorie und Radicaltheorie in sich vereinigenden neueren Typentheorie.

Damals schon beschrieb Gerhardt ***) „wasserfreie Nitrobenzoësäure“, in deren beiden, und „wasserfreie Benzoë-Nitrobenzoësäure“, in deren einem Säureradical Wasserstoff durch die Nitrogruppe ($N\Theta_2$) vertreten war :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(N\Theta_2)\Theta \\ C_7H_4(N\Theta_2)\Theta \end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_7H_5\Theta \\ C_7H_4(N\Theta_2)\Theta \end{matrix}\right\}\Theta.$$

Unterdefs ist trotz der grofsen Anzahl anderweitiger Körper, in welchen Wasserstoff durch Haloïde substituirt wurde, noch kein Anhydrid dargestellt worden, in dessen einem oder beiden Säureradicalen Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod vertreten wäre. Zwar hat H. Gal neuerdings die Einwirkung von Chlor †) und von Brom ††) auf Essigsäureanhydrid versucht; allein es fand keine Substitution innerhalb des Anhydrids statt, sondern eine Spaltung gemäfs der Gleichung :

---

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXIII, 113.

**) Daselbst LXXXVII, 167 bis 179.

***) Daselbst LXXXVII, 158.

†) Daselbst CXXII, 374.

††) Daselbst CXXV, 128.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + Cl_2 = C_2H_3O\,.\,Cl + \left.\begin{matrix} C_2H_2ClO \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Es lag nahe, — analog der Darstellung der Anhydride aus einem Salz der betreffenden organischen Säure und einer Haloïdverbindung des Säureradicals — die Darstellung von Anhydriden mit *Einem* substituirten Säureradical durch Einwirkung der substituirten Haloïdverbindung des Säureradicals auf ein Salz der Säure, oder umgekehrt der Haloïdverbindung des Säureradicals auf ein Salz der substituirten Säure, und die Darstellung von Anhydriden mit *Zwei* substituirten Säureradicalen durch Einwirkung der Haloïdverbindung des substituirten Säureradicals auf ein Salz der substituirten Säure zu versuchen. Es kam nur zunächst darauf an, in dem sich am Leichtesten darbietenden Acetylchlorid ein Atom Wasserstoff durch Haloïde zu substituiren; Zersetzung mit Wasser konnte dann zugleich die für Anstellung der angedeuteten Versuche erforderliche substituirte Säure liefern. Zwar hat man von solchen substituirten Haloïdverbindungen der Säureradicale früher schon das Chlorpropionylchlorid *) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf milchsauren Kalk, aber nicht rein, sondern vermengt mit Phosphoroxychlorid erhalten. Auch hat Wurtz **) später Chlor im Sonnenlicht auf Acetylchlorid einwirken lassen und dadurch Monochloracetylchlorid bereitet. Jedenfalls ist aber die Reindarstellung gröfserer Mengen dieser Verbindung nach Dessen Verfahren sehr umständlich, indem die Einwirkung des Chlors auf Acetylchlorid nicht nur sehr träge, sondern auch theilweise eine weitergehende ist, wie die bei einer versuchten Darstellung an den Wandungen des Gefäfses sich absetzenden weifsen Krystalle und der bei verhältnifsmäfsig viel unverändertem Acetylchlorid

---

*) Ann. Chem. Pharm. CVII, 194 u. CIX, 268.

**) Daselbst CII, 95.

weit über 105 Grad (den von Wurtz angegebenen Siedepunkt des Monochloracetylchlorids) steigende Siedepunkt des Products bezeugten.

Durch Einwirkung von Brom auf Acetylchlorid habe ich ein günstigeres Ergebnifs erzielt. Nach durch Explosionen mifslungenen Versuchen, Monobromacetylbromid durch Erhitzen gleicher Molecüle Brom, Acetylchlorid und Bromkalium in zugeschmolzenen starken Verbrennungsröhren zu erhalten, liefs ich Brom auf gleiche Molecüle Acetylchlorid in einem unverschlossenen Apparate einwirken. Dabei hatte ich das Entstehen von Monobromacetyl*chlorid* erwartet; wie aber aus nachher angeführten Untersuchungen hervorgeht, bestand das Product zu $^5/_6$ aus Monobromacetyl*bromid* und nur zu $^1/_6$ aus Monobromacetyl*chlorid*. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dafs dieses Ergebnifs in der gröfseren Flüchtigkeit des Chlors verglichen mit der des Broms seinen Grund hat, und dafs sich der Antheil des sich bildenden Monobromacetylbromids noch vergröfsern liefse, wenn dem Brom zur möglichst vollständigen Verdrängung von Chlor mehr Zeit vergönnt und mithin das Erwärmen von Brom mit Acetylchlorid langsamer vorgenommen würde, als es bei folgendem Versuch geschehen war.

Darstellung von Monobromacetylbromid durch Einwirkung von Brom auf Acetylchlorid.

64 Grm. Acetylchlorid und 120 Grm. trockenes Brom (gleiche Molecüle mit einem kleinen Ueberschufs an Acetylchlorid) wurden in eine Retorte gebracht und diese so mit einem Kühlapparat verbunden, dafs sich in letzterem verdichtende Dämpfe wieder in erstere zurückkehren mufsten. An den Kühlapparat schlofs sich, zur Vermeidung des Zutritts von Feuchtigkeit, ein Chlorcalciumrohr an. Die Erwärmung der auf einem Wasserbad sitzenden Retorte wurde so

geleitet, dafs ungefähr alle 1½ Secunden ein Tropfen Flüssigkeit aus dem Kühlrohr in den Retortenhals zurückkam. Anfangs entführte die aus dem Apparat entweichende Luft viel Brom- und Acetylchloriddämpfe. Dann trat eine ziemlich regelmäfsige Entbindung saurer Dämpfe ein, die, wie die spätere Untersuchung des Retorteninhalts ergab, ihrer Hauptmasse nach aus Salzsäure und nur zum kleineren Theil aus Bromwasserstoff bestanden. Nach $^5/_4$ Stunden war der Retorteninhalt so schwerflüchtig geworden, dafs bei möglichst starker Erwärmung durch das Wasserbad selten ein Tropfen aus dem Kühlrohr zurückflofs. Die Gasentwickelung liefs allmälig nach und hatte nach weiteren $^3/_4$ Stunden fast ganz aufgehört. — Es sei hier noch bemerkt, dafs bei Beginn der Operation die Morgensonne 5 bis 10 Minuten lang den Apparat beschien.

In der Retorte hinterblieb eine klare roth gefärbte Flüssigkeit im Gewicht von 134 Grm. Der stattgehabte Gewichtsverlust erreicht, trotz der durch das Entweichen anfangs von Luft und später von sauren Dämpfen entstehenden unvermeidlichen Verluste an Brom und Acetylchlorid, noch nicht einmal die Gröfse, die gefordert würde, wenn sich die Hälfte des Broms als Bromwasserstoff entwickelt hätte. Da so lange erhitzt worden war, bis die Sperrflüssigkeit, welche sich in dem schief nach oben gerichteten Chlorcalciumrohr zufällig aus abgesetztem Brom und Acetylchlorid gebildet hatte, nur dann und wann das Entweichen einer Gasblase anzeigte, so reicht die in der rückständigen Flüssigkeit absorbirt bleibende Chlor- und Bromwasserstoffmenge gewifs nicht hin, dieses Deficit an Verlust zu decken. Die mit 64 Grm. Acetylchlorid zusammengebrachten 120 Grm. Brom, sich zur Hälfte als Bromwasserstoff entbindend, hätten als Gewichtsverlust 61 Grm. ergeben müssen; derselbe betrug aber nur 120 + 64 — 134 = 50 Grm. Hieraus liefs sich schon der durch

die späteren Analysen bestätigte Schlufs ziehen, dafs unter Entwickelung von Chlorwasserstoff anstatt Bromwasserstoff hauptsächlich Monobromacetylbromid neben wenig Monobromacetylchlorid in der Retorte zurückgeblieben war und die Umsetzung vorwiegend nach der Gleichung stattgefunden hatte :

$$\mathrm{C_2H_3O \, . \, Cl + Br_2 = C_2H_2BrO \, . \, Br + HCl.}$$

Die erhaltene Flüssigkeit wurde nun sehr allmälig erhitzt. Es entwickelten sich saure Dämpfe (Chlor- und Bromwasserstoff), welche bei steigender Temperatur wenige Tropfen Flüssigkeit mitführten. Zugleich setzte sich im Kühlrohr eine kleine Menge Krystalle an (wahrscheinlich Bromkohlenstoff), welche von den ersten Antheilen der nunmehr bei 140° mit Sieden beginnenden Flüssigkeit weggeschwemmt und aufgelöst wurden. Diese ersten Antheile wurden gesondert aufgefangen. Durch mehrmalige Rectification der von 140 bis 150° übergegangenen Destillate wurde völlig $^1/_3$ des ganzen Flüssigkeitsvolums zwischen 148 und 150°, nahe $^1/_3$ von 144 bis 148°, und etwa die gleiche Menge von 139 bis 144° erhalten. Das Destillat von 139 bis 144° nahm beim Austreten an die Luft schnell eine von Gelb durch's Röthliche zum intensiven Roth übergehende Färbung an; dasjenige von 144 bis 148° wurde röthlich; das von 148 bis 150°, anfangs farblos erhalten, ging bald in Gelb und später in's Röthliche über. Es nahmen also die Destillate beim Zutritt der Luft eine mit steigender Siedetemperatur an Intensität abnehmende Färbung an; doch waren und blieben sie klar. Uebrigens ist der färbende Körper nur in sehr geringer Menge vorhanden. Ein kleines Körnchen essigsaures Natron reicht hin, eine verhältnifsmäfsig sehr grofse Flüssigkeitsmasse zu entfärben; eben so tritt bei Einwirkung von Alkohol und Wasser Entfärbung ein.

In dem Destillationsgefäfs blieb ein vom Kork, der sehr stark angegriffen wird, herrührender lockerer kohliger Rückstand. In Wasser sanken die Destillate als weifses Oel unter, das sich bald unter Erwärmung mit demselben zu einer gleichartigen sauren Flüssigkeit umsetzte. Mit einem gleichen Volum Wasser fand diese Umsetzung unter plötzlichem Aufkochen und bedeutender Erhitzung statt.

Destillat von 148 bis 150° :

0,9275 Grm. desselben gaben 1,741 Grm. Silberverbindung der Haloïde.

Diese Haloïdbestimmung wurde — wie alle folgenden, wenn es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist — durch Glühen mit Aetzkalk im Glasrohr, Lösen in verdünnter Salpetersäure, Abfiltriren von abgeschiedener Kohle u. s. w. ausgeführt. Die Silberverbindung enthielt kein Chlor, da sie mit vorher geschmolzenem saurem chromsaurem Kali zusammengerieben und dann mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, beim Erwärmen kein Ammoniakflüssigkeit gelb färbendes Gas lieferte; sie bestand also nur aus Bromsilber.

Die von 0,9275 Grm. angewandter Substanz gelieferte Bromsilbermenge von 1,741 Grm. (= 187,7 pC. Bromsilber) entspricht einem Gehalt von 79,9 pC. Brom. Für Monobromacetylbromid = $\mathrm{C_2H_2BrO . Br}$ berechnen sich 79,21 pC. Brom.

Durch mehrmalige Rectification dieses zwischen 148 und 150° übergegangenen Destillats wurde eine zwischen 149 und 150° (uncorrigirt) siedende farblose Flüssigkeit erhalten, die erst nach längerer Zeit in zugestöpseltem Glase sich färbte.

1,521 Grm. derselben gaben 2,832 Grm. Bromsilber (= 186,2 pC. Bromsilber), also

gefunden	berechnet für $\mathrm{C_2H_2BrO . Br}$
79,2 pC. Brom (für Destillat von 149 bis 150°)	79,21 pC. Brom.
79,9 pC. Brom (für Destillat von 148 bis 150°)	

Bei der mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei ausgeführten Verbrennung wurden einmal 10,8 pC. Kohlenstoff und 1,07 pC. Wasserstoff, ein andermal 10,26 pC. Kohlenstoff und 1,05 pC. Wasserstoff gefunden. $C_2H_2BrO.Br$ verlangt 11,88 pC. Kohlenstoff und 0,99 pC. Wasserstoff. Dieser zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt kann, da auch beide Bestimmungen unter sich abweichen, wohl nur durch erfolgtes Einhüllen von Kohlenstoff durch Brommetall verursacht worden sein. Da übrigens durch die Brom- und Wasserstoffbestimmung, sowie durch die Bildungsweise und die nachfolgenden Umsetzungsproducte über die Identität des untersuchten Körpers mit Monobromacetylbromid kein Zweifel bleibt, so wurde eine abermalige Verbrennung unter gleichzeitiger Anwendung von Sauerstoffgas für nicht nothwendig, und, da auch dann nicht jedes Einhüllen von Kohlenstoff ausgeschlossen wäre, nicht einmal für unter allen Umständen zum Ziele führend erachtet.

Eine *Bestimmung des specifischen Gewichts von Monobromacetylbromid* lieferte folgendes Ergebnifs :

Das Gläschen fafste 25,5585 Grm. Monobromacetylbromid von 21,5°
 „ „ „ 11,029 „ Wasser „ „

Mithin ist das specifische Gewicht des Monobromacetylbromids = 2,317 bei 21,5° verglichen mit Wasser von derselben Temperatur.

Monobromacetylbromid raucht stark an der Luft und greift die Schleimhäute der Nase und der Bronchien heftig an. Nach einigem Verweilen auf der Haut bewirkt es Entzündung und eine schmerzhafte, langsam heilende Wunde. In wasserfreiem Aether löst es sich in jedem Verhältnifs. Das Verhalten von Monobromacetylbromid gegen Wasser, Alkohol und andere Körper ist weiter unten genauer beschrieben.

Destillat von 144 bis 148⁰ : In demselben war — durch Eindampfen und Glühen mit überschüssigem kohlensaurem Natron, Auslaugen, Filtriren, Eindampfen, Zusammenreiben des erhitzten Rückstandes mit vorher geschmolzenem saurem chromsaurem Kali, Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure und Einleiten der sich entwickelnden Gase in Ammoniak, das dadurch gelb gefärbt wurde — Chlor nachgewiesen worden.

1,2005 Grm. gaben 2,3222 Grm. Silberverbindung der Haloïde, also 193,4 pC. Silberverbindung des Broms und Chlors.

Destillat von 139 bis 144⁰ :

0,688 Grm. gaben 1,349 Grm. Silberverbindung der Haloïde, also 196,1 pC. Silberverbindung des Broms und Chlors.

Zugleich sei hier noch angeführt, dafs von dieser letzten Silberverbindung 1,0275 Grm. in einer Kugelröhre geschmolzen und Chlor darüber geleitet wurde. Der Gewichtsverlust betrug 0,198 Grm.; also berechnet sich der Gewichtsverlust für die ganze Menge (1,349 Grm.) der Silberverbindung zu 0,2599 Grm.; diefs entspricht einer Brommenge von 0,4672 Grm., und diese giebt 1,0979 Grm. Bromsilber. Es bleibt also Chlorsilber = 1,349 – 1,0979 = 0,2511 Grm. Die 0,688 Grm. angewandten Destillats von 139 bis 144⁰ gaben also 1,0979 Grm. Bromsilber und 0,2511 Grm. Chlorsilber, oder in Procenten Bromsilber = 159,6 pC. und Chlorsilber = 36,5 pC. Von diesen Zahlen soll hernach Gebrauch gemacht werden.

Stellt man die Ergebnisse der Haloïdbestimmungen der verschiedenen Destillate übersichtlich zusammen, um daraus die sich ergebenden Folgerungen zu ziehen, so hat man :

Monobromacetylbromid verlangt	186,11	pC.	Bromsilber.
Das Destillat von 149 bis 150⁰ gab	186,2	pC.	„
„ „ „ 148 bis 150⁰ „	187,7	pC.	„
„ „ „ 144 bis 148⁰ „	193,4	pC.	Brom- und Chlorsilber.
„ „ „ 139 bis 144⁰ „	196,1	pC.	„ „ „
Monobromacetyl*chlorid* würde geben	210,5	pC.	„ „ „

Diese Zusammenstellung läfst die Zunahme des Chlorgehalts bei Abnahme der Siedetemperatur erkennen. Bei der Annahme, dafs — nach gesonderter Auffangung des geringen unter 139° übergegangenen Antheils — kein Acetylchlorid (Siedepunkt 55°) mehr in dem Destillat vorhanden gewesen sei und dafs sich auch kein Acetylbromid (Siedepunkt 81°) gebildet habe, welche beide ja, wenn sie in irgend erheblicher Menge vorhanden gewesen wären, den Haloïdgehalt hätten herunterdrücken müssen, statt dafs sich hier eine Vermehrung desselben zeigt, — also bei der Annahme, dafs nur einfach-gebromtes Acetylbromid und -Chlorid vorhanden gewesen seien, läfst sich aus obigen Analysen das Mengenverhältnifs beider in den zwei Destillaten berechnen. Das Destillat von 144 bis 148° hatte 193,4 pC. Haloïdsilber geliefert. Je weiter diese Gewichtsmenge von Haloïdsilber von der von Monobromacetylbromid verlangten Haloïdsilbermenge (186,1 pC.) absteht und je mehr sie sich der von reinem Monobromacetylchlorid verlangten Haloïdsilbermenge (210,5 pC.) nähert, um so mehr von letzterem und um so weniger von ersterem Bestandtheil wird in der Mischung enthalten sein, d. h. das Mengenverhältnifs von Monobromacetylbromid und Monobromacetylchlorid ist das umgekehrte der Unterschiede der von dem Gemisch ergebenen Haloïdsilbermenge (193,4 pC.) von der von reinem Monobromacetylbromid (186,1 pC.) und von der von reinem Monobromacetylchlorid (210,5 pC.) verlangten Haloïdsilbermenge. Es sind also die Mengen von Monobromacetylbromid und Monobromacetylchlorid :

$$\frac{210,5-193,4}{210,5-186,1} : \frac{193,4-186,1}{210,5-186,1} = \frac{171}{244} : \frac{73}{244};$$

oder in Procenten ausgedrückt besteht das *Destillat von 144 bis 148°* aus

Monobromacetylbromid = 70,1 pC.
Monobromacetylchlorid = 29,9 pC.

In gleicher Weise sind für das Destillat von 139 bis 144° die Mengen Monobromacetylbromid und Monobromacetylchlorid

$$\frac{210{,}5 - 196{,}1}{210{,}5 - 186{,}1} : \frac{196{,}1 - 186{,}1}{210{,}5 - 186{,}1} = \frac{144}{244} : \frac{100}{244};$$

oder in Procenten ausgedrückt besteht das *Destillat von 139 bis 144°* aus

Monobromacetylbromid = 59,0 pC.
Monobromacetylchlorid = 41,0 pC.

Sehen wir, welcher Brom- und Chlorgehalt sich hieraus für das Destillat von 139 bis 144° ableitet, um ihn mit dem durch Gewichtsbestimmungen gefundenen zu vergleichen :

59,0 pC. Monobromacetylbromid entsprechen $\frac{160 . 59}{202}$ = 46,7 pC. Brom.

41,0 pC. Monobromacetylchlorid entsprechen $\frac{80 . 41{,}0}{157{,}5}$ = 20,8 pC. Brom

und $\frac{35{,}5 . 41{,}0}{157{,}5}$ = 9,2 pC. Chlor. Mithin im Ganzen Brom = 46,7 + 20,8 = 67,5 pC. und Chlor = 9,2 pC.

Die obige directe Bestimmung hatte ergeben, dafs das Destillat von 139 bis 144° lieferte

Bromsilber = 159,6 pC., diefs entspricht Brom = 67,9 pC.
Chlorsilber = 36,5 pC., diefs entspricht Chlor = 9,0 pC.

Da dieses Ergebnifs der Analyse so genau mit dem Resultat der obigen Berechnungen stimmt, so findet hierin die letzteren zu Grunde liegende Voraussetzung, es sei in dem Destillat nur Monobromacetylbromid und Monobromacetylchlorid vorhanden gewesen, eine genügende Stütze. Selbstverständlich würde mit diesen Ergebnissen der Analyse und Berechnung eben so gut die Annahme stimmen, dafs statt oder neben Mono*brom*acetyl*chlorid* sich Mono*chlor*acetyl*bromid* erzeugt habe. Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit derselben, wird solche widerlegt durch die Thatsache, dafs das durch Zersetzung mit Wasser und Erhitzen mit überschüssi-

gem kohlensaurem Bleioxyd, Abfiltriren und Krystallisiren erhaltene Bleisalz kein Chlor enthielt, sondern sich als monobromessigsaures Blei erwies.

Bei der Einwirkung von Brom auf Acetylchlorid war also völlig $^1/_3$ des ganzen Flüssigkeitsvolums als Monobromacetylbromid zwischen 148 und 150° erhalten worden; nahe $^1/_3$ zwischen 144 und 148°, enthaltend 70,1 pC. Monobromacetylbromid; und ebenfalls nahe $^1/_3$ zwischen 139 und 144°, enthaltend 59,0 pC. Monobromacetylbromid. Hiernach machte die Gesammtmenge des gebildeten Monobromacetylbromids ungefähr $^5/_6$ des ganzen Products aus.

Es ist versucht worden, das noch beigemengte Monobromacetylchlorid durch Rectification über Bromkalium in Monobromacetylbromid überzuführen. Doch waren die Erfolge nicht so augenscheinlich, dafs sie nicht auch der wiederholten Rectification allein hätten zugeschrieben werden können. Durch starkes Erhitzen mit Bromkalium in verschlossenen Röhren liefse sich wohl ein günstigeres Ergebnifs erzielen; doch sei hier bemerkt, dafs Acetylchlorid durch Bromkalium bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° in einer verschlossenen Röhre keine merkbare Veränderung zeigte. — Das noch monobromacetylchloridhaltige Monobromacetylbromid läfst sich zur Darstellung von Monobromessigsäure verwenden.

Bildung von Monobromacetyl-Aethyl-Aether durch Einwirkung von Monobromacetylbromid auf Aethylalkohol.

Alkohol und Monobromacetylbromid wirken heftig auf einander ein, es entsteht dabei Monobromacetyl-Aethyl-Aether nach der Gleichung:

$$\Theta_2H_2Br\Theta\,.\,Br + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Br\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + HBr.$$

Zu Monobromacetylbromid wurde unter Abkühlen, anfangs nur tropfenweise, ein Ueberschufs von Alkohol gefügt.

Nach Schütteln mit Wasser setzte sich eine farblose Flüssigkeit ab. Das Waschwasser gab auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Bromsilber. Das erzielte, Augen und Nase heftig angreifende Product wurde nochmals mit Wasser gewaschen und nach dem Abheben des letzteren über Aetzkalk getrocknet.

0,2445 Grm. gaben 0,2775 Grm. Bromsilber; mithin

	gefunden	berechnet für $\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
Brom	48,3	47,9 pC.

Perkin und Duppa *) haben dieselbe Verbindung als „bromessigsaures Aethyl" aus Bromessigsäure und Aethylalkohol dargestellt und analysirt.

Bildung von Monobromessigsäure durch Einwirkung von Monobromacetylbromid auf Wasser; Blei- und Natriumsalz derselben.

Mit Wasser zersetzt sich das Monobromacetylbromid unter den oben schon angegebenen Erscheinungen zu Monobromessigsäure und Bromwasserstoff :

$$C_2H_2BrO . Br + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\H\end{matrix}\right\}O + HBr.$$

Zu Monobromacetylbromid wurde nach und nach nur so viel Wasser gesetzt, bis das Product gleichartig geworden war und ein Tropfen desselben kein in Wasser untersinkendes Oel mehr zeigte. Unter starker Selbsterwärmung entwickelten sich besonders beim Umschütteln Ströme von Bromwasserstoff. Ueber Nacht war die Flüssigkeit zu einer durch Entweichen von Bromwasserstoff aufgeblähten Krystallmasse erstarrt. Diese wurde geschmolzen und in einer Retorte allmälig bis auf 200° erhitzt. Es fand hierbei anfangs noch

---

*) Ann. Chem. Pharm. CVIII, 110.

starke Entwickelung von Bromwasserstoff statt, die sich mit steigender Temperatur minderte und endlich aufhörte. Durch Erkalten krystallisirte der Retorteninhalt. Ein Theil desselben wurde mit Wasser und einer der seinigen gleichen Gewichtsmenge kohlensauren Bleioxyds im Wasserbade erhitzt und dann von einem geringen Rückstande abfiltrirt. Beim Erkalten setzten sich weifse glänzende Krystallblättchen ab. Das lufttrockene Salz zeigte nach längerem Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust. Die Analyse wurde in der Art ausgeführt, dafs die lufttrockenen Krystalle in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Blei durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak unter Erwärmen ausgefällt wurde. Zur Brombestimmung wurde das ammoniakalische Filtrat etwa $^3/_4$ Stunden in siedendheifses Wasser gestellt, um der vollständigen Umsetzung der Monobromessigsäure sicher zu sein; hierauf mit Salpetersäure stark übersättigt und durch salpetersaures Silberoxyd ausgefällt. Auf diese Weise wurden folgende Zahlen erhalten :

1,3100 Grm. des Salzes gaben 0,6065 Grm. Bleioxyd und 1,0145 Grm. Bromsilber.

1,4235 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,4893 Grm. Kohlensäure und 0,1268 Grm. Wasser; mithin

	gefunden	berechnet für $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Br\Theta\\Pb\end{matrix}\right\}\Theta$
Blei	42,98	42,88
Brom	32,96	33,11
Kohlenstoff	9,37	9,94
Wasserstoff	0,99	0,83.

Perkin und Duppa *) haben das monobromessigsaure Blei in Nadeln erhalten. So oft ich nadelige Krystalle bekam, war das monobromessigsaure Blei nicht rein, sondern wahrscheinlich mit Bromblei oder mit glycolsaurem Blei und

---

*) Ann. Chem. Pharm. CVIII, 109.

Bromblei — beide krystallisiren in Nadeln — vermengt. So erhielt ich durch kurzes Digeriren von bromwasserstoffhaltiger Monobromessigsäure mit überschüssigem kohlensaurem Bleioxyd und Wasser nadelige Krystalle, die sich aber aus der erkaltenden Lösung schneller absetzten, als das oben analysirte blätterige monobromessigsaure Blei.

1,4992 Grm. derselben gaben 0,7875 Grm. Bleioxyd, entsprechend 48,8 pC. Blei; und 1,3195 Grm. Bromsilber, entsprechend 37,46 pC. Brom.

Das Ergebnifs der Analyse stimmt mit der Annahme, dafs dem Bleisalz der Monobromessigsäure 9 bis 10 pC. Bromblei beigemengt gewesen seien. — Auch erleidet das monobromessigsaure Blei bei längerem Erhitzen seiner wässerigen Lösung Zersetzung, was auch schon Perkin und Duppa beobachtet haben. Es scheint sich dabei — wie hernach für das Natriumsalz nachgewiesen wird — die Monobromessigsäure in Bromwasserstoffsäure und Glycolsäure zu zersetzen. Da nämlich die Ausbeute an monobromessigsaurem Blei nicht der angewandten Menge von Monobromessigsäure entsprochen hatte, wurde die mit Schwefelsäure noch einen beträchtlichen Niederschlag gebende Mutterlauge, nachdem sie vorher mit noch etwas kohlensaurem Bleioxyd erhitzt worden war, stark eingedampft. Es setzten sich erst wenige Krystalle und dann ein Oel ab, das mit den Krystallen vermischt einen unter der Flüssigkeit beim Neigen der Schale herumkugelnden dünnen Brei bildete. Durch Zusatz von Wasser und Erwärmen löste sich das Oel wieder. Diese Lösung wurde von ungelöst gebliebener, beim Erhitzen verkohlender fester Substanz abgegossen; sie lieferte beim Erkalten weifse Nadeln, die sich theils zu Warzen, theils zu Sternen gruppirt hatten. Bei der wie oben ausgeführten Analyse lösten sich diese Nadeln bedeutend schwieriger, und vollständig erst beim Erwärmen in verdünnter Salpetersäure.

1,0305 Grm. gaben 0,6175 Grm. Bleioxyd, entsprechend 55,6 pC. Blei; und 0,782 Grm. Bromsilber, entsprechend 32,3 pC. Brom.

Diefs deutet auf eine theilweise Bildung von Bromblei und glycolsaurem Blei hin.

Nach den Angaben Perkin's und Duppa's *) über die Alkalisalze der Monobromessigsäure hatte ich gehofft, das Natriumsalz für Anstellung der oben angedeuteten Versuche zur Darstellung substituirter Anhydride gebrauchen zu können. Ich überzeugte mich aber, dafs man durch Neutralisiren einer Lösung von Monobromessigsäure mit kohlensaurem Natron und Abdampfen im Wasserbad monobromessigsaures Natron nicht nur nicht rein, sondern auch nur in verhältnifsmäfsig geringer Menge, gemengt mit seinen Zersetzungsproducten, Bromnatrium und Glycolsäure, erhält. Schon nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade reagirt die vorher neutrale Lösung sauer und diese saure Reaction kehrt nach Zusatz selbst eines geringen Ueberschusses von kohlensaurem Natron während des fortgesetzten Eindampfens wieder. Um die durch dieses Verhalten angedeuteten Zersetzungsproducte nachzuweisen, wurde der vermittelst des Wasserbads erhaltene Abdampfungsrückstand einer mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung von Monobromessigsäure zum Theil mit wenig Aether ausgezogen. Nach dem Abdunsten des letzteren blieb ein saurer Syrup, der durch Kalkwasser nahezu neutralisirt nach dem Eindampfen und Erkalten die weifsen, weichen Nadeln des glycolsauren Kalks ergab. Ein anderer Theil des Abdampfrückstands wurde, da monobromessigsaures Natron, wie Perkin und Duppa an oben angeführter Stelle angeben, in Alkohol ganz oder fast unlöslich ist, mit 98procentigem Alkohol ausgezogen. Der Auszug lieferte beim Verdunsten des Alkohols Krystalle von Bromnatrium. Aber

*) Ann. Chem. Pharm. CVIII, 108 und Chem. Soc. Qu. J. XI, 22.

auch der Rückstand erwies sich als vorwiegend aus Bromnatrium bestehend :

2,5855 Grm. desselben gaben nämlich 4,3385 Grm. Bromsilber, entsprechend 71,4 pC. Brom. Wasserfreies monobromessigsaures Natrium verlangt 49,69 pC. Brom.

Es ist nicht abzusehen, wefshalb sich Monobromessigsäure gegen Kali in dieser Beziehung anders verhalten sollte als gegen Natron, und defshalb die Folgerung gerechtfertigt, dafs das von Perkin und Duppa durch Neutralisation einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Kalihydrat mit Bromessigsäure und Abdampfen im Wasserbad erhaltene Kalisalz der Monobromessigsäure nicht rein gewesen sein kann.

Bildung von Monobromacetyl-Acetyl-Anhydrid, oder von Essigsäureanhydrid und Glycolid, je nach der Einwirkung von Monobromacetylbromid auf ein oder zwei Molecüle essigsaures Natron.

In der Erwartung, dafs gleiche Molecüle Monobromacetylbromid und essigsaures Natron nach der Gleichung :

$$\mathrm{C_2H_2BrO\,.\,Br} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_2BrO}\\ \mathrm{C_2H_3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{NaBr}$$

auf einander einwirken und so ein Anhydrid entstehen würde, dessen eines Säureradical ein substituirtes wäre, wurden betreffende Versuche wiederholt angestellt. Durch bedeutende Selbsterhitzung giebt sich eine lebhafte, übrigens ohne Gasentwickelung verlaufende Einwirkung kund, deren Product eine breiartige, beim Erkalten nicht erstarrende Masse ist. Wird diese der Destillation unterworfen, so steigt das Thermometer während des kurz über 100° beginnenden Uebergangs einiger Tropfen Flüssigkeit rasch bis 130° und dann im Ganzen ziemlich gleichmäfsig bis etwa 220°. Von 170° an läfst sich schon Zersetzung beobachten und nahe 200° treten schwerer condensirbare Zersetzungsproducte auf, deren Vermengung mit den schwerer flüchtigen Producten durch

unterlassene Abkühlung des kurzen gläsernen Destillationsrohrs so viel wie möglich verhütet wurde. Es hinterblieb ein verkohlter Rückstand.

Das *Destillat bis zu 160*^{0} besteht gröfstentheils aus Essigsäureanhydrid, welches seine Entstehung einer nachher zu beschreibenden Umsetzung von Monobromacetylbromid mit zwei Molecülen essigsaurem Natron verdankt. Es schien ihm noch durch eben erwähnte Umsetzung überschüssig gewordenes Monobromacetylbromid beigemengt gewesen zu sein.

Destillat von 160 bis 178^0.

0,7320 Grm. gaben 0,5705 Grm. Bromsilber, entsprechend 33,2 pC. Brom.

Dieses liefse sich demnach als ein Gemenge von Monobromacetyl-Acetyl-Anhydrid mit Essigsäureanhydrid und Monobromacetylbromid betrachten.

Destillat von 178 bis 195^0.

0,6045 Grm. gaben 0,6315 Grm. Bromsilber.

1,1255 Grm. einer zweiten Darstellung gaben 1,236 Grm. Bromsilber; mithin

	gefunden	berechnet für $\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$
Brom	44,45 (erste Darstellung)	44,2 pC.
Brom	46,7 (zweite „	

Das *Destillat von 195 bis 210*^{0} war nach dem Erkalten krystallisirt, was durch die Zersetzung stattgehabte Bildung von Monobromessigsäure andeutete :

1,084 Grm. gaben 1,465 Grm. Bromsilber; mithin

	gefunden	berechnet für $\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\H\end{matrix}\right\}O$
Brom	57,5	57,55 pC.

Ueber 210^0 kamen brenzliche, nicht erstarrende Producte. — Die bei den beiden Versuchen zwischen 178 und 195^0 erhaltenen, ihrem Bromgehalt nach nahezu dem Mono-

bromacetyl-Acetyl-Anhydrid entsprechenden Destillate wurden vereinigt einer abermaligen Destillation unterworfen. Unter Abscheidung einer kohligen Masse zersetzten sie sich zum gröfsten Theil. Der gröfsere Antheil des kurz über 200° Uebergehenden erstarrte wieder; es wird sich mithin, wie vorhin, bei der Zersetzung Monobromessigsäure gebildet haben. Durch Vorstehendes ist die Existenz des Monobromacetyl-Acetyl-Anhydrids wahrscheinlich gemacht, und zugleich ersichtlich, dafs es ohne Zersetzung nicht verflüchtigt werden könnte. Es bleibt also für dessen Reindarstellung nur der Eingangs angedeutete andere Weg, nämlich Einwirkung von Acetylchlorid auf monobromessigsaures Salz und Ausziehen mit wasserfreiem Aether übrig, was letzteres bei der Einwirkung von Monobromacetylbromid auf essigsaures Natron wegen gleichzeitiger Bildung von Essigsäureanhydrid als unfruchtbar erscheint.

Besagte Bildung von Essigsäureanhydrid führte auf die durch die folgenden Versuche vollkommen bestätigte Vermuthung, dafs Ein *Molecül Monobromacetylbromid und* zwei *Molecüle essigsaures Natron* unter Bildung von Glycolid, Essigsäureanhydrid und Bromnatrium auf einander einwirken, nach der Gleichung :

$$\mathrm{C_2H_2BrO\,.\,Br} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) = \mathrm{C_2H_2O\,.\,O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{C_2H_3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + 2\,\mathrm{NaBr}.$$

Gleiche Gewichtsmengen Monobromacetylbromid und essigsaures Natron lieferten in einem Kölbchen erhitzt zwischen 130 und 150° ein Destillat, dessen gröfste Menge gegen 140° übergegangen war. Ueber 150° wurden unter rasch zunehmender Verkohlung des Rückstandes wenige brenzliche Tropfen erhalten. Das Destillat (von 130 bis 150) sank im Wasser unter, löste sich allmälig in der Kälte, schnell beim Erhitzen. Diese wässerige Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd noch einen Niederschlag. Es wurde defs-

halb nochmals über etwas essigsaurem Natron rectificirt und so eine von 136,5 bis 139° übergehende Flüssigkeit erhalten, welche ganz die Eigenschaften des *Essigsäureanhydrids* zeigte. Die unvollständige Umsetzung des Monobromacetylbromids mit zwei Molecülen essigsaurem Natron (auch bei Ueberschufs von letzterem) hat ihren Grund wohl darin, dafs das im Vergleich zu dem specifisch schweren Monobromacetylbromid sehr voluminöse essigsaure Natron nur unvollständig von ersterem benetzt wird. — Nachdem so die Bildung von Essigsäureanhydrid erwiesen war, wurden Behufs Nachweisung von Glycolid gleiche Gewichtsmengen Monobromacetylbromid und essigsaures Natron im Oelbad eine Stunde lang zwischen 150 und 160° in einem Kölbchen mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr erhitzt, so dafs bei hinzukommendem Neigen des Kölbchens nach verschiedenen Richtungen die zurücktropfende Flüssigkeit mit dem essigsauren Natron in thunlichste Berührung gelangen und dadurch eine möglichst vollständige Umsetzung bewirkt werden mufste. Der Inhalt des Kölbchens sah stellenweise weifs, grau, gelb und braun aus. Es wurde nach vollständigem Erkalten mit viel kaltem Wasser zusammengebracht über Nacht stehen gelassen. Dadurch mufsten sich Essigsäureanhydrid, etwa unzersetztes Monobromacetylbromid oder erzeugtes Monobromacetyl-Acetyl-Anhydrid mit Wasser umsetzen und nebst Bromnatrium und unzersetztem essigsaurem Natron sich lösen. Beim Abfiltriren blieb ein im Ganzen braun aussehender pulverförmiger Rückstand, in welchem sich beim Auswaschen auf dem Filter ein hellgraues Pulver unterscheiden liefs. Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag mehr gab. Ein Theil des Rückstands gab nach Behandlung mit heifsem Wasser ein Filtrat, das beim Erkalten ein hellgraues Pulver ausschied, welches sich durch Erwärmen wieder löste, und bei nachfolgendem Er-

kalten abermals abgeschieden auch nach Monaten in der überstehenden sauer reagirenden Flüssigkeit sich mindestens nicht vollständig gelöst hatte. Da die Menge des sich aus heifsem Wasser ausscheidenden Pulvers ziemlich gering ist, sein hellgraues Aussehen durchaus nicht zur Analyse aufmuntert und Glycolid weder von Dessaignes *) noch von Kekulé **) in einem zur Analyse vollkommen tauglichen Zustande erhalten werden konnte; so wurde die Hauptmasse des Rückstandes mit Kalkwasser erhitzt und von letzterem allmälig noch so viel zugefügt, bis nach längerem Erhitzen nur noch eine sehr schwach saure Reaction wahrzunehmen war. Durch Abfiltriren von rückständiger verkohlter Masse, Eindampfen und Erkaltenlassen wurden weifsglänzende, sternförmig gruppirte weiche Nadeln von glycolsaurem Kalk erhalten, welche nach einmaligem (wie die Analyse selbst zeigt zur vollständigen Reinigung der Mutterlauge reichlich aufgesaugt enthaltenden Krystalle nicht hinreichendem) Umkrystallisiren der Analyse unterworfen wurden :

0,2241 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 0,1908 Grm. Kohlensäure und 0,0696 Grm. Wasser; im Platinschiffchen hinterblieben 0,0692 Grm. Kalk; mithin

	gefunden	berechnet für $\left.\begin{matrix}\mathrm{\Theta_2H_2\Theta}\\ \mathrm{HCa}\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Kohlenstoff	23,22	25,26 pC.
Wasserstoff	3,45	3,16 „
Calcium	22,0	21,00 „

Das Vorliegen von glycolsaurem Kalk wird noch durch Folgendes bestätigt. Die heifse Lösung des Kalksalzes setzte mit essigsaurem Blei vermischt beim Erkalten kleine Krystallnadeln ab. Eine ebenfalls heifse Lösung mit einer er-

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXIX, 342.

**) Daselbst CV, 288.

wärmten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt zeigte Ausscheidung von reducirtem Silber. Nach dem Erkalten und Stehen über Nacht waren wenige, aber mitunter einen Zoll lange und eine Linie breite farblose Blättchen von glycolsaurem Silber, von dem Boden des Bechergläschens in wenigen Gruppen in die Flüssigkeit hereinragend, auskrystallisirt. Es stimmen demnach die Eigenschaften dieser Salze mit den von Kekulé *) beschriebenen glycolsauren Salzen überein, und wäre nach Vorstehendem die Eingangs dieses Abschnitts angegebene Umsetzung erwiesen. — Zugleich geht aus Seitherigem hervor, dafs sich das Monobromacetylbromid, je nach Umständen, wie die Bromverbindung des einäquivalentigen Radicals Monobromacetyl (wie $C_2H_2BrO . Br$), oder wie die Bromverbindung des zweiäquivalentigen Radicals der Glycolsäure (wie $C_2H_2O . Br_2$) verhält.

Es sei hier noch angefügt, dafs ich durch Zusammenbringen erwärmter, sehr verdünnter Lösungen von obigem glycolsaurem Kalk und salpetersaurem Silberoxyd bei mehrtägigem Stehenlassen nach drei Richtungen wohl ausgebildete farblose Krystalle von glycolsaurem Silber erhalten habe.

Die unvollkommeneren lufttrockenen Krystalle im Betrag von 0,4755 Grm. gaben 0,2120 Grm. Kohlensäure und 0,0925 Grm. Wasser; im Schiffchen hinterblieben 0,2600 Grm. Silber.

Diefs deutet auf die Formel $2\left.\begin{matrix}(C_2H_2O)\\ H_2Ag_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O$.

	Gefunden	berechnet für vorstehende Formel
Kohlenstoff	12,2	12,5 pC.
Wasserstoff	2,16	2,08 „
Silber	54,7	56,25 „

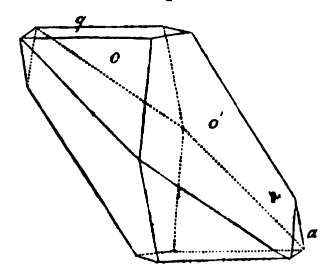
---

*) Ann. Chem. Pharm. CV, 290 u. 291.

Derselbe Wassergehalt ergiebt sich nach Untersuchungen von E. Drechsel (Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 158) für das Silbersalz der aus Alkohol durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenen krystallisirten Glycolsäure.

Die Messungen der ausgebildeteren Krystalle verdanke ich der Güte des Herrn Professor Dr. A. Knop, welcher darüber Folgendes sagt :

„Die Krystalle von glycolsaurem Silberoxyd gehören dem *monoklinometrischen* System an. Ich habe sie betrachtet als Combinationen zweier correlater Hemipyramiden o und o′ mit dem positiven Hemidoma q und dem Orthopinakoïd a.



Es wurden durch Messung mit dem Reflexionsgoniometer gefunden die Neigungen von :

				Aus den Axenverhältnissen berechnet :
−P	: −P . (o′ : o′)	= 74° 6′	in d. klinodiag. Endkanke	74° 6′
		= 105°54′	an der Orthodiagonale	
+P	: +P (o : o)	= 45°48′	in d. klinodiag. Endkante	45°48′
		= 134°12′	an d. Orthod.	
−P	: +P (o : o′)	= 127° 1′	an der Basis	127° 8′
		= 150° 0′	an d. orthodiag. Endkante	150° 0′
−P	: P∞ (o′ : q)	= 110° 0′	und	
		= 70° 0′		
+P	: P∞ (o : q)	= 113° 0′		112°54′
∞P∞	: P∞ (a : q)	= 90° 0′		
+P	: ∞P∞ (o : a)	= 90° 0′		90° 0′
−P	: ∞P∞ (o′ : a)	= 119°47′		120° 0′
∞P	: ∞P			145° 6′ 34°54′

Man findet durch Rechnung die Winkel:

μ (Neigung der klinodiagonalen Endkante gegen die Hauptaxe in + P) = 90°.

ν (Neigung derselben Endkante gegen die Klinodiagonale) = 36°39′.

ϱ (Neigung der orthodiagonalen Endkante gegen die Hauptaxe) = 22°54′.

σ (Neigung der basischen Kante gegen die Klinodiagonale) = 14°9′.

μ' in — P = 33°54′.

ν' „ — P = 19°27′.

Aus μ und μ' berechnet beträgt der schiefe Axenwinkel C = 53°21′.

Für den positiven Octanten findet sich

die klinodiagonale Endkante	X	=	22°54′
die orthodiagonale Endkante	Y	=	90° 0′
die basische Endkante	Z	=	71°49′
für den negativen	X′	=	37° 3′
	Y′	=	60° 0′
	Z′	=	55°19′

und für das Verhältnifs der Orthodiagonalen a : Klinodiagonalen b = 1 : Hauptaxe c = 0,25216 : 1 : 0,59692.

Spaltbarkeit war nicht zu beobachten.

Wählt man die Stellung des Krystalls so, dafs o′ = ∞P und o = (P∞) wird, dann beträgt C = 56°6′. Es wird ferner

a : b : c = 0,6266 : 1 : 1,7727, q = 0P und a = P∞."

Nach Vorstehendem würde es Behufs Darstellung substituirter Anhydride am Geeignetsten sein, auf das rein darstellbare und wasserfreie Bleisalz der Monobromessigsäure einerseits Acetylchlorid und andererseits Monobromacetylbromid einwirken zu lassen und etwa durch wasserfreien Aether auszuziehen. Die geringen mir zur Verfügung stehenden Mengen monobromessigsauren Blei's gestatteten nur die Anstellung vorläufiger Versuche. Acetylchlorid wirkt auf monobromessigsaures Blei lebhaft ein, wie die beim Zusammenbringen beider stattfindende Erwärmung bezeugt. Der

ätherische Auszug lieferte nach dem Verdunsten über Schwefelsäure und Aetzkalk einen festen, jedoch von einer Flüssigkeit durchtränkten Körper. Beim Zusammenbringen geringer Mengen Monobromacetylbromids und monobromessigsauren Blei's konnte Erhitzung nicht wahrgenommen werden. Doch scheinen beide Körper beim Erwärmen im Wasserbade auf einander einzuwirken. Am Zweckmäfsigsten werden hierbei zugeschmolzene Röhren anzuwenden sein. Besagte Versuche beabsichtige ich nach Bereitung hinlänglicher Mengen monobromessigsauren Blei's in gröfserem Mafsstabe anzustellen, um die entstehenden Producte genauer untersuchen zu können.

Nach Ausführung vorstehender Untersuchungen mit durch Einwirkung von Brom auf Acetylchlorid bereitetem Monobromacetylbromid erlangte ich Kenntnifs von dem von H. Gal für Darstellung des letzteren eingeschlagenen Verfahrens *).

Schliefslich sage ich Herrn Professor Dr. Will für die freundliche bei dieser Arbeit mir gewährte Unterstützung herzlichen Dank.

Giefsen, 6. November 1863.

---

*) Compt. rend. LVI, 1257; Ann. Chem. Pharm. CXXIX, 53.

Ueber die Hyperoxyde der Radicale organischer Säuren;

von *B. C. Brodie* *).

In einer früheren Mittheilung **) habe ich die Entdeckung einer neuen Klasse organischer Verbindungen angekündigt, nämlich der Hyperoxyde der Radicale organischer Säuren — von Körpern, welche in den Systemen der Verbindungen dieser Radicale dieselbe relative Stellung einnehmen, welche den Hyperoxyden des Wasserstoffs, des Baryums oder des Mangans in den Systemen der Verbindungen dieser Elemente zukommt. Ich machte damals Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften zweier Glieder dieser Klasse, nämlich des Benzoylhyperoxyds $G_{14}H_{10}\Theta_4$ und des Acetylhyperoxyds $G_4H_6\Theta_4$. Der vorliegende Aufsatz enthält eine Ausdehnung dieser Untersuchung; ich theile in ihm Angaben mit über die Hyperoxyde verschiedener anderer einatomiger Radicale — des Nitrobenzoyls, des Cumenyls, des Butyryls und des Valeryls — und über die Einwirkung des Baryumhyperoxyds auf die Anhydride zweibasischer Säuren.

Das Hyperoxyd des Nitrobenzoyls bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Benzoylhyperoxyd. Es steht zu dem Benzoylhyperoxyd in derselben Beziehung, wie die wasserfreie Nitrobenzoësäure zu der wasserfreien Benzoësäure, und läfst sich betrachten als entstanden aus dem Benzoylhyperoxyd durch Eintreten von 2 At. Untersalpetersäure an die Stelle von 2 At. Wasserstoff; seine Formel ist $G_{14}H_8(N\Theta_2)_2\Theta_4$:

*) Proceedings of the London Royal Society XII, 655.

**) Diese Annalen CVIII, 79.

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	50,60	50,60
H_8	8	2,41	2,58
N_2	28	8,43	8,49
O_8	128	38,56	38,33
	332	100,00	100,00.

Das Cumenylhyperoxyd erhält man in ganz ähnlicher Weise wie das Benzoylhyperoxyd; seine Formel ist $C_{20}H_{22}O_4$.

Die Hyperoxyde von Butyryl und Valeryl werden dargestellt durch die Einwirkung von Baryumhyperoxydhydrat auf die wasserfreien Säuren. Man braucht nur in einem Mörser äquivalente Mengen der beiden Substanzen zu mischen; das Hyperoxyd trennt man dann von dem Wasser, in welchem es gelöst und suspendirt ist, durch Lösen in Aether. Diese Substanzen sind schwere ölige Flüssigkeiten, welche bei dem Erhitzen schwach explodiren aber sich nicht so leicht zersetzen wie das Acetylhyperoxyd. Die Analyse des mittelst Chlorcalcium getrockneten Butyrylhyperoxyds ergab Zahlen, welche der Formel $C_8H_{14}O_4$ entsprechen:

	berechnet		gefunden
C_8	96	55,17	55,11
H_{14}	14	8,05	8,28
O_4	64	36,78	36,61
	174	100,00	100,00.

Die Analyse des Valerylhyperoxyds ergab Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_{18}O_4$ entsprechen:

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	59,40	59,39
H_{18}	18	8,91	9,17
O_4	64	31,69	31,44
	202	100,00	100,00.

Die Bildungsweise dieser Hyperoxyde ist gegeben durch die Gleichung:

$$2 R_2O + Ba_2O_2 = 2 BaRO + R_2O_2.$$

Diese Substanzen werden durch die Einwirkung des Baryumhyperoxyds nicht nur gebildet, sondern auch zersetzt entsprechend der Gleichung :

$$R_2\Theta_2 + Ba_2\Theta_2 = 2\,BaR\Theta + \Theta_2,$$

und geben ein treffendes Beispiel ab für die auf einander folgenden Einwirkungen, welche ich in einer früheren Mittheilung als die Ursache gewisser katalytischer Zersetzungen besprochen habe.

Ein besonderes Interesse bietet die Einwirkung der Anhydride zweibasischer Säuren auf die Hyperoxyde der Alkalien.

Wenn wasserfreie Bernsteinsäure, Lactid oder wasserfreie Camphersäure mit einer äquivalenten Menge Baryumhyperoxydhydrat gemischt wird, so erhält man eine Lösung, die mit den kräftigsten oxydirenden Eigenschaften begabt ist, Indigo bleicht, mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt und die Oxydulsalze von Eisen und Mangan höher oxydirt, aber Uebermangansäure nicht entfärbt noch mit Chromsäure die durch Wasserstoffhyperoxyd hervorgebrachte blaue Färbung giebt. Bei dem Kochen entwickeln diese Lösungen Sauerstoff und enthalten dann ein Salz der angewendeten Säure, sofern die Flüssigkeit, wenn Bernsteinsäure angewendet war, eine krystallinische Ausscheidung von bernsteinsaurem Baryum, und wenn Camphersäure angewendet war mit essigsaurem Blei einen Niederschlag von camphersaurem Blei giebt. Diese Lösungen sind in einem Zustande beständiger Zersetzung. Nur für eine der in ihnen enthaltenen Substanzen, die bei der Anwendung von Camphersäure resultirende, war eine Analyse möglich, und zwar nur eine indirecte. Der in der organischen Hyperoxyd-Verbindung enthaltene Sauerstoff wurde in einem abgemessenen Theil der Lösung mittelst einer titrirten Jodlösung bestimmt; die beim Sieden entstandene Camphersäure wurde in einem anderen, gleichfalls abgemessenen Theil durch Ausfällen mittelst essigsauren Blei's be-

stimmt, und in einem dritten Theil wurde das Baryum als schwefelsaures Salz bestimmt. Die Resultate dieser Bestimmungen sind unten angegeben; für die Vergleichung der Verhältnisse wird dabei von der Camphersäure ausgegangen. Es ergiebt sich, dafs die analysirte Lösung die Elemente von 1 At. wasserfreier Camphersäure, 1 At. Sauerstoff und 1 At. Baryt enthielt :

	At.-Gew.	Berechn. Verhältn.	Gefunden
$\Theta_{10}H_{14}\Theta_8$	182	25,12	25,12
Θ	16	2,20	2,07
$Ba_2\Theta$	153	21,12	21,51

und die Reaction ist :

$$\Theta_{10}H_{14}\Theta_8 + Ba_2\Theta_2 = \Theta_{10}H_{14}\Theta_8Ba_2.$$

Dafs die bei ihr entstehende Substanz als das Barytsalz das Camphoryl-Hyperoxyds und nicht als das camphersaure Salz des Baryumhyperoxyds zu betrachten ist, ergeben die Reactionen der Lösung, welche bei der Zersetzung durch Säuren nicht Wasserstoffhyperoxyd giebt noch bei dem Erhitzen mit Barytlösung eine Ausscheidung von Baryumhyperoxydhydrat.

Die organischen Hyperoxyde machen eine neue und eigenthümliche Gruppe von chemischen Verbindungen aus, welche characterisirt ist durch Reactionen, die bisher bei keiner Kohlenstoff-Verbindung gefunden sind, und welche wesentlich unsere Ansichten über die möglichen Eigenschaften der sogenannten organischen Verbindungen und über die Analogieen derselben mit unorganischen Substanzen erweitern. Sie repräsentiren in der organischen Chemie das Chlor in demselben Sinne, wie die zusammengesetzten Ammoniake das Kali repräsentiren, und in einem noch näheren Sinne, als Aether und Alkohol dem Oxyd und seinem Hydrat ähnlich oder Aethyl oder Sumpfgas dem Wasserstoff analog sind. Diese Analogie hat einen tiefgehenden Character, da sie nicht allein in einer Analogie von symbolischer Form sondern in der absoluten Identität der Reactionen besteht. Die für Chlor und Hyperoxyde angenommenen Analogieen finden ihr Maxi-

mum in den Hyperoxyden der organischen Radicale. Nicht allein entspricht dem Chlor das Hyperoxyd, sondern auch der Chlorwasserstoffsäure die organische Säure, und eine Reihe paralleler Gleichungen läfst sich leicht construiren, welche die Uebereinstimmung des Characters der Reactionen beider Klassen von Verbindungen nachweist. Beide bleichen Indigolösung, beide oxydiren die Oxydulsalze von Eisen und Mangan, zersetzen Wasser unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, und entwickeln mit einem alkalischen Hyperoxyd Sauerstoff unter Bildung des Salzes der entsprechenden Säure.

Ueber die Verbindung des Traubenzuckers mit Bromnatrium;

von *J. Stenhouse* *).

Eine Lösung von 2 Aeq. Traubenzucker (aus Stärkmehl mittelst Schwefelsäure dargestellt) und 1 Aeq. Bromnatrium in wenig Wasser gab bei freiwilligem Verdunsten Krystalle einer Verbindung beider Substanzen. Die Krystalle wurden zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt; nach dem Trocknen im leeren Raum verloren sie dann bei 100° Nichts mehr an Gewicht und ergaben sie die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_{24}$, NaBr :

gefunden : 31,02 u. 31,21 pC. C; 5,18 u. 5,02 pC. H; 17,23 pC. Br
berechnet : 31,11 pC. C ; 5,18 pC. H ; 17,28 pC. Br.

Nach Stenhouse sind die Krystalle wasserfrei. Nach W. H. Miller's Bestimmung sind sie isomorph mit der gewöhnlich als $C_{24}H_{24}O_{24}$, NaCl + 2HO betrachteten Verbindung

*) Im Auszug aus d. Journal of the Chemical Society [2] I, 297.

des Traubenzuckers mit Chlornatrium. Die Krystalle der Bromnatrium-Verbindung sind Rhomboëder mit 76°40′ Endkantenwinkel; ihre Endecken sind durch die zurundend auftretende Endfläche abgestumpft (0R:R berechnet = 115°4′). Die Krystalle sind optisch einaxig; sie zeigen keine Spaltbarkeit.

Aus einer Lösung von Traubenzucker und Chlorkalium krystallisirt keine Verbindung beider Substanzen, sondern die sich bildenden Krystalle enthalten jene beiden Substanzen in wechselnden Verhältnissen zusammengemengt.

Chemische Untersuchungen über die Ernährung der Pflanze;

von Prof. *W. Knop.*

Im Laufe dieses Sommers, der Vegetationsversuchen sehr günstig war, haben meine Arbeiten über die Ernährung der Pflanze eine gewisse Vollständigkeit erhalten. Diese Arbeiten begannen 1851, sie erlitten verschiedene Unterbrechungen bis ich in den letztverflossenen Jahren ausschliefslich mit diesem Gegenstand mich beschäftigen konnte. In dem Zeitraum von 1851 bis 1853 zog ich verschiedene Sumpfpflanzen und Landpflanzen in Brunnen- und Flufswasser, um ihr Verhalten zu verschiedenen Gasen kennen zu lernen. Auf die Mineralbestandtheile nahm ich der Zeit keine Rücksicht, obschon ich dem Wasser einige Salze in verschiedenen Fällen zusetzte. Später fafste ich besonders die Abhängigkeit der Pflanze von verschiedenen Mineralbestandtheilen des Bodens ins Auge, schlug dabei das Verfahren mit künstlichem Boden ein und kehrte zu der Wassercultur, die von mehreren

der älteren Forscher (Du Hamel, Hassenfratz, de Saussure) übrigens schon vielfach angewandt worden ist, zurück, als v. Liebig (Bd. CV, S. 109 dieser Annalen) den Satz aussprach, die Pflanze lebe nicht allein von der im Boden vorhandenen Flüssigkeit, sondern wirke bei Herstellung der sie ernährenden Lösung bis zu einem gewissen Grade selbstthätig durch Wurzelausscheidungen mit.

Mit diesem Ausspruche gab v. Liebig den Agriculturchemikern, wie nicht geläugnet werden kann, eine erfolgreiche Anregung. Die Unterscheidung dreier Quellen, aus denen die Pflanze ihre Nahrung schöpft, war damit gegeben und in demselben Jahre noch ward jener Ausspruch ein Gegenstand des Streites, indem behauptet wurde, die Landpflanze vermöge schon in *blofsem Flufs- und Brunnenwasser* ihr Gewicht durch wirkliche Ernährung zu erhöhen. Diese Behauptung nahm später noch den Umfang an, es gehe der Ernährungsprocefs, wenn man im Wasser noch einige Salze (und Humusextract) löse und die Pflanze abwechselnd in die Lösung eines und eines anderen Salzes stelle, bei welchem Verfahren das Versuchsobject also zu keiner Zeit alle erforderlichen Nährstoffe zugleich bekommt, sowohl bei einjährigen wie perennirenden Pflanzen (Mais und Eiche) in ganz normaler Weise, trotz des völligen Ausschlusses des Bodens, vor sich.

Bei den oben erwähnten Versuchen hatte ich Sumpfpflanzen lange Zeit in Flufs- und Brunnenwasser erhalten, wobei sie neue Organe producirten. Knospen von Typha entwickelten sich zu ansehnlichen Pflanzen und verschiedene Samen von Landpflanzen so weit, dafs ich an den Wurzeln der daraus hervorgegangenen Exemplare Beobachtungen über Gasausscheidungen machen konnte.

In Rücksicht auf diese Versuche konnte ich nicht glauben, dafs die Landpflanze in blofsem Wasser gedeihe und

ihr Gewicht wesentlich vermehren könne. Eben so wenig konnte ich der Ansicht beitreten, die perennirende wie einjährige Pflanze (in allgemeinster Fassung) vegetire in den Lösungen einiger Salze ganz normal. Ich begann defshalb im Herbste 1858 eine Reihe von Untersuchungen über die Vegetation der Landpflanze in wässerigen Lösungen, deren Fortsetzung nur weitere Belege dafür geliefert hat, dafs v. Liebig in allen den drei von Ihm zuerst ausgesprochenen Sätzen :

1) die Pflanze bezieht ihren Bedarf an Kohlenstoff aus der Kohlensäure, nicht aus dem Humus;
2) dieselbe lebt nicht allein von der Bodenflüssigkeit und
3) sie greift durch *saure Wurzelausscheidungen* den festen Boden an,

vollkommen Recht hat.

Was die Wurzelausscheidungen anbetrifft, über welche ich neue Versuche angestellt habe, so sei hier zunächst besonders daran erinnert, dafs v. Liebig in der oben citirten Abhandlung, so wie in der neusten Auflage seines Werkes, so II. Band, S. 7, der Ausscheidung der Kohlensäure durch Wurzeln besonders gedacht und die im Pflanzenreiche verbreiteten organischen Säuren, überhaupt die saure Reaction des Pflanzensaftes und die Art und Weise, wie derselbe durch Membranen hindurch auf das anliegende Erdreich einwirken könne (vgl. Naturgesetze des Feldbaus 1862, S. 105) und die Beobachtung, dafs Wurzeln anliegende Kalksteine ausfressen, ausführlich besprochen hat.

Es schien mir von Wichtigkeit zu sein, durch directe Versuche zu ermitteln, ob Kohlensäure oder eine fixe organische Säure allgemein zum Zweck der Ernährung von den Wurzeln ausgeschieden werde, denn man durfte wohl erwarten, dafs wenn auch in speciellen Fällen eine und die

andere besondere Säure mitwirken möchte, beim Ernährungsprocesse der höher organisirten Pflanze doch nur ein und dasselbe Agens der Hauptsache nach in Anwendung komme.

Bevor ich zur Beschreibung dieser Versuche übergehe, will ich einiges Allgemeine über den chemischen und physikalischen Zustand des Gases im Innern des Pflanzenkörpers vorausschicken und bespreche :

I. *den gasförmigen Inhalt der lebenden Pflanze.*

Bezüglich der Eigenschaften der vom Pflanzenkörper eingeschlossenen Luft stöfst man bei Vergleichung der Wasserpflanze mit der Landpflanze auf wesentliche Verschiedenheiten.

1. *Die chemische Zusammensetzung* der Luft in Höhlungen, wie den Hülsen der Landpflanze; in den Luftgängen der Sumpfpflanzen hat immer nahezu 21 pC. Sauerstoffgehalt. Daneben findet man geringe wechselnde Mengen Kohlensäure. Ich habe hierüber in den Jahren 1851 bis 1853 mehrere Hunderte von Bestimmungen ausgeführt, welche in meiner Habilitationsschrift „über das Verhalten einiger Wasserpflanzen zu Gasen“, Leipzig 1853 und zum Theil Chem. Centralblatt 1853 veröffentlicht worden sind. Die ersten Versuche führte ich gemeinschaftlich mit meinem Bruder aus, sie führten mit den späteren zu dem Resultat, dafs die über der Erde von der Atmosphäre umspülten Organe einer lebenden Pflanze stets eine Luft führen, die in ihrer Mischung nicht viel von der atmosphärischen abweicht.

Dagegen wiesen unsere Untersuchungen des vom Erdreich und Schlamm bedeckten unteren Theils des Stammes und die der Wurzeln aus, dafs die in diesen Organen enthaltene Luft viel sauerstoffärmer war. In hohlen Rhizomen beträgt der Sauerstoffgehalt oftmals nur 8 bis 12 pC., er

kommt dem ganz nahe, den nach Boussingault die in den Poren des Erdreichs eingeschlossene Luft hat.

In der Wasserpflanze ohne Spaltöffnungen, wie Myriophyllum, hängt der Sauerstoffgehalt des eingeschlossenen Gasgemenges in jedem Momente von der Intensität des Lichtes ab. Läfst man die Pflanze ganz untergetaucht einige Tage im Dunklen, so verschwindet der Sauerstoff ganz. In Wasser, das man fortwährend mit Kohlensäure sättigt, wächst am Lichte der Sauerstoffgehalt der in den Luftgängen des Stammes enthaltenen Luft rasch von 30 pC. bis 70 und 80 pC. Stets findet man neben diesen hohen Sauerstoffgehalten noch Stickgas, das übrigens nicht in der Pflanze erzeugt, sondern aus dem umgebenden Wasser mit der Kohlensäure zusammen in die Blätter eintritt und durch diese in die Luftgänge getrieben wird.

2. *Spannung der von Pflanzen eingeschlossenen Luft.* — In dieser Beziehung sind die untergetauchten Wasserpflanzen ohne Spaltöffnungen besonders merkwürdig. Wie ich in meiner Habilitationsschrift 1853 beschrieben habe, läfst sich an Myriophyllum, das man in kohlensäurehaltiges Wasser stellt und dem Sonnenlichte aussetzt, leicht beobachten, dafs jedes Blattfiederchen die vom umgebenden Wasser absorbirte Kohlensäure und Luft aufsaugt, hierauf sauerstoffreiches Gas in die Mittelrippe des Blattes und durch diese in den Stamm mit solcher Kraft fortdrängt, dafs die Luft, die sich auf diese Weise in den Luftgängen ansammelt, den Druck von einer 1 Meter hohen Wassersäule reichlich überwindet.

Wasserpflanzen, deren Blätter auf der Oberseite Spaltöffnungen haben, verhalten sich noch ähnlich. Schneidet man an Hydrocharis, nachdem sie eine Zeit lang in kohlensäurehaltigem Wasser unter dem Einflusse hellen Lichtes vegetirt hat, den Stamm durch, so entwickelt der Schnitt des

einen Theiles, an dem die Wurzeln sich befinden, Gasblasen, die sichtbar in der Pflanze einen gewissen Druck ausgestanden haben. Der Schnitt des anderen Theiles, der die Blätter trägt, entwickelt kein Gas. Es sind die Härchen an den Wurzeln dieser Pflanze die Organe, welche die in Wasser gelösten Gase aufsaugen und hier den Blättern zuführen.

Dieses Verhalten der Wasserpflanzen mufste die Frage anregen, ob nicht auch die Landpflanze fähig sei, die Luft gewissermafsen zu verschlucken, um dieselbe und mit derselben Kohlensäure in die Wurzeln zu treiben. Ich habe hierüber im Sommer 1861 Versuche angestellt, welche von Herrn Wolf aus Nürnberg fortgesetzt wurden. Die Resultate haben wir später nicht veröffentlicht, weil sie alle negativ ausfielen. Jetzt, wo auch dieses Verhalten der Landpflanze, dafs sie im Innern keine comprimirte Luft führt, wegen der Kohlensäureausscheidung durch die Wurzel, einige Bedeutung erhält, will ich angeben, wie die Versuche gemacht worden sind.

Bei dem ersten Versuch wählte ich, um die Wurzel in einen von der Atmosphäre luftdicht abschliefsbaren Raum zu bringen, eine Pflanze mit holzigem Stamm, eine Azalea.

Mit Hülfe der Sprengkohle sprengte ich eine enghalsige Glasflasche am Halse beginnend so, dafs der Sprung dem Boden zugeführt werden konnte. Der Sprung wurde in der Nähe des Bodens in horizontaler Richtung fort- und dann wieder dem Hals der Flasche zugeleitet; die Flasche war auf diese Weise in zwei Stücke zerlegt, die leicht wieder zusammengesetzt werden konnten.

Hierauf setzte ich einen Blumentopf sammt Erde und Pflanze in die eine Hälfte der Flasche ein, bestrich die Sprungflächen beider Hälften mit einer dicken Schellacklösung und setzte die Flasche um den Topf herum wieder aus ihren beiden Stücken zusammen. Der Stamm befand sich hiernach

in dem engen Halse der Flasche, und Zweige und Blätter frei in der Luft. Die Pflanze blieb in der Erde des Topfes, in der sie gewachsen war, unverrückt stehen. Der enge Zwischenraum zwischen Hals und Stamm wurde mit Gyps ausgestrichen. Ueber den Gyps wurde nachher Papier bis um den Stamm herum festgekleistert und endlich dieser Verschlufs mit Schellacklösung luftdicht gemacht.

Hiernach stand der Blumentopf in einer luftdicht verschlossenen Flasche. Vorher schon hatte diese letztere oben mehrere Durchbohrungen erhalten. Durch die eine konnte die Erde im Topfe beliebig begossen werden. Durch eine zweite ging ein Thermometer ins Innere der Flasche und durch die dritte eine Gasleitungsröhre, die ich durch Caoutchoucröhren mit dem einen Schenkel eines U-Rohres in Verbindung setzte, das bis zu einer gewissen Höhe mit Wasser gefüllt war.

Die Ab- und Zunahme des Druckes der Luft im Innern der Flasche wirkten auf den Wasserspiegel in dem einen Schenkel des U-Rohres. Es hatte keine Schwierigkeit, an Abendstunden den Druck bei derselben Temperatur zu beobachten, bei der der gläserne Mantel des Blumentopfes luftdicht verschlossen wurde. Die Vorrichtung liefs ich einige Monate auf dem Zimmer stehen und es zeigte sich, dafs nach Verlauf von 6 bis 8 Tagen das Gasvolum im Innern der Flasche keine wesentliche Veränderung erlitt, dafs also die Spaltöffnungen der Blätter nicht das Vermögen haben, Luft von Aufsen zu schlucken und mit einem gewissen Druck durch die Gefäfse und Intercellulargänge fortzuschieben.

Bei dem holzigen Stamm und den kleinen Blättern der Azalea schien es möglich, dafs ein Procefs der Art in sehr geringem Grade wirken und trotz dieses negativen Resultates dennoch vorhanden sein könne. Herr Wolf wiederholte den Versuch mit grofsen Tabakpflanzen, die bei etwa 2 Fufs

Höhe in einen gläsernen Blumentopf eingepflanzt und darin vor dem Versuch weiter cultivirt wurden, bis die Wurzeln vollständig in der Erde angewachsen und die Pflanzen bedeutend weiter fortgeschritten waren. Das Resultat blieb dasselbe.

Die Landpflanze führt also ein gewisses Volum Luft, dessen Spannung der der freien Atmosphäre gleich ist.

Ich will hierbei gleich des von Herrn Wolf bei diesen Versuchen angewandten Verschlusses erwähnen, der geeignet ist, zarte krautartige Stämme auf längere Zeit luftdicht in beliebige Gefäfse einzusetzen, weil ich mich dessen bei den unten folgenden Kohlensäurebestimmungen bedient habe und kein anderes Mittel kenne, das den Zweck erfüllt. Gesetzt, man wolle da, wo die Wurzel beginnt, eine Maispflanze luftdicht von der Atmosphäre absperren, so bringt man sie zunächst lose in die Durchbohrung eines Spundkorkes, den man in zwei Hälften so durchschnitten hat, dafs jede Hälfte in der Mitte auch die Hälfte der Durchbohrung behält. Man setzt diesen Kork von der Seite her um den Stamm des Versuchsobjectes wieder zusammen und verschliefst damit den Hals des Glasgefäfses, aus dem die Wurzeln ihre Nahrung nehmen sollen. Man stopft nun um den Stamm lose so viel Baumwolle, dafs derselbe einigermafsen fest in der Durchbohrung des Korks steht, und bekleistert den Kork sammt einem Stück des Stammes mit in Kleister getränktem Filtrirpapier und läfst 12 Stunden trocknen.

Hiernach klebt man auf den Körper der Glasflasche einen Streifen Papier so zu einem Cylinder zusammen, dafs dieser 2 Zoll über den Hals der Flasche hervorragt, und giefst diesen Papiercylinder voll mit dickgekochtem Tischlerleim, den man unter stetem Umrühren bis auf 20° etwa hat erkalten lassen. Beim Umrühren bleibt der Leim noch flüssig und fliefst über den verkleisterten Kork bis an den Stamm

der Pflanze, der aus seiner Mitte hervortritt. Nach 4 bis 6 Stunden gelatinirt der Leim und schliefst vollkommen luftdicht das Gefäfs, das die Wurzeln umgiebt, von der Atmosphäre ab. Wenn nach Verlauf von 2 bis 3 Tagen und später der Leim an der Oberfläche hart wird, giefst man eine liniendicke Schicht Wasser darauf, wodurch er seine Elasticität wieder erhält.

Auf diesem Wege gelingt es sehr leicht, solche Verschlüsse herzustellen; man kann selbstverständlich in den Kork, bevor er überklebt und mit Leim übergossen wird, alle erforderlichen Gasleitungsröhren, die man in den abgeschlossenen Raum führen will, einsetzen und durch den Leimgufs mit dem Stamm zugleich die Zwischenräume, die zwischen diesem und dem Kork bleiben, vollkommen verstopfen.

3. *Bewegung des Gases im Innern der Pflanze.* — Bei Wasserpflanzen beobachtet man mit Leichtigkeit, wie lebhaft das Gas durch alle Theile derselben von den Blättern aus in die Wurzeln getrieben wird. Ich beschrieb in der oben citirten Schrift über das Verhalten einiger Wasserpflanzen zu Gasen, wie man diesen Gasstrom verfolgen kann. Vegetirt Myriophyllum spicatum in kohlensäurehaltigem Wasser, so ergiefsen die vier Blattrippen, welche bei dieser Pflanze stets in dieser Zahl zu einem Wirtel vereinigt sind, alle einen Gasstrahl in den Stamm.

Die räthselhaften Saftbewegungen, namentlich die des Protoplasma, rühren gewifs häufig von der Bewegung der Gase, welche die Zellwände berühren und stellenweise benetzen und nicht benetzen, her. In den Luftgängen, die unversehrt sind, benetzt die Luft die Wände nicht, die Enden unterbrochener Luftströme erscheinen hier convex, so wie die des Quecksilbers in Glasröhren. Die Luft ist in jedem lebendigen Pflanzenorgane anwesend, und die Wurzeln in wässe-

rigen Lösungen gezogener Pflanzen erhalten dadurch ein emailartiges Ansehen, die äufsersten Spitzen erscheinen luftlos und glasig durchsichtig, gewissermafsen wie mit klarem Glase dünn überfangene Emailstäbchen. Sowie eine solche Wurzel glasig durchsichtig wird, stirbt sie auch ab. Dieser Luftgehalt ist zur Erhaltung der Lebensfunctionen absolut nothwendig, und seine Bewegung mag zum Theil durch Austausch von Wasserdampf gegen Luft veranlafst werden.

Bei Schöfslingen der Typha angustifolia konnte ich nachweisen, dafs der Gasstrom vorzugsweise nach den jeweilig lebhaftesten Vegetationspunkten hingeht; die Belege hierfür finden sich in dem ersten Berichte von der Versuchsstation Möckern, 1852, S. 69, auch Chem. Centralblatt 1852, S. 594. Weiterhin zeigten Versuche, die ich in meiner Habilitationsschrift angeführt habe, dafs Kohlensäure, Stickoxydulgas, Wasserstoffgas, ölbildendes Gas, Sumpfgas durch die Pflanzenorgane hindurchgehen; bei Sparganium ramosum, das in Flufswasser mit unverletzten Wurzeln fortvegetirte, konnte ich nachweisen, dafs Kohlensäure, mit der das Wasser gesättigt war, sehr bald durch die Wurzeln drang und in den Luftgängen der Blätter aufstieg. Stickoxydulgas wurde von kräftigen Typha-Schöfslingen aufgesogen und zersetzt.

Im Sommer 1859 erhielt ich zuerst bei Versuchen, Pflanzen in wässerigen Lösungen weniger Mineralsalze zu ziehen, insoweit günstige Resultate, als Zwergbohnen bei vollkommen regulärer Gestalt reife keimungsfähige Samen erzeugten, wobei auch geringe Zunahmen an Masse statthatten; verglichen mit dem Gewichte des Samens betrug bei einigen der gezogenen Pflanze die Trockensubstanz das $1^3/_4$ fache von dem des ersteren.

Diese Versuche, welche in den „landwirthschaftlichen Versuchsstationen" Jahrgang 1860 mitgetheilt sind, brachten mich zu der Ueberzeugung, dafs es von der gröfsten Wich-

tigkeit sei, dieselben fortzusetzen, um eine zur Erforschung der Abhängigkeit der Pflanze von gewissen Mineralstoffen geeignete exacte Methode zu gewinnen, obschon meine Versuchsergebnisse sämmtlich Zeugnifs dafür ablegten, dafs bei diesem Verfahren, bei welchem der feste Boden ganz ausgeschlossen wird, das chemische und physikalische Moment der Ernährung durchaus abnorm sei, und darauf hinwiesen, dafs dieses Verfahren nur dann zur Erzielung von Exemplaren, welche alle Eigenschaften einer im Boden gezogenen Pflanze derselben Art und deren durchschnittliches Erntegewicht erreichen, sich eignen werde, wenn es gelänge, alle jene Functionen, welche der Boden bei der Ernährung der Pflanze ausübt, künstlich mit der Hand zu verrichten.

Schon im Frühjahre 1861 erhielt ich Gerste von Meterhöhe mit 20 bis 24 reifen Samenkörnern und Kresse von derselben Gröfse, die sie im Felde annimmt, bei Anwendung von nur fünf Salzen, und im Herbste desselben Jahres eine Maispflanze von Meterhöhe mit 140 reifen Körnern. Von dieser Zeit an stellte ich mir die Aufgabe, dieses Verfahren so weit zu vervollkommnen, dafs man die Vegetation verschiedener Gewächse so zu leiten vermöge, dafs jede beliebige zu Versuchen angewandte Zahl gesunder Samen bis zu ansehnlichen Pflanzen sich entwickele.

Im Laufe dieses Sommers erreichte ich bei Gräsern dieses Resultat ganz vollständig, nachdem ich in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Chemikern im vorigen Sommer eine Reihe verschiedener Vorarbeiten dazu vollendet hatte.

Erst nun, als es möglich war, jede beliebige Anzahl von Exemplaren mit Sicherheit fortzubringen, konnte ich die Frage, ob verschiedentliche Ausscheidungen, welche ich allerdings bis dahin schon beobachtet hatte, wesentlich oder unwesentlich seien, in Betracht ziehen. Denn ich hebe besonders hervor, dafs ich es für eine unerläfsliche Bedingung

halte, Vorgänge, welche man bei unter abnormen Umständen wachsenden Pflanzen beobachtet, nur dann für wirkliche Functionen des Ernährungsprocesses anzusehen, wenn unter wesentlicher Vermehrung des Lebendgewichtes die Pflanze alle ihre Organe regelmäfsig ausbildet. Ist diese Bedingung erfüllt, so darf man annehmen, dafs man durch Kunst das natürliche Resultat erreicht hat.

Ich habe im Chem. Centralblatt für 1861 angegeben, dafs während des Wachsthums der Gräser die neutralen Lösungen, in welchen sie gezogen wurden und die unten angegeben werden, alkalische Reaction annahmen und dafs eine beträchtliche Menge Kohlensäure in diesen Lösungen sich anhäufte.

Diese Kohlensäureanhäufung schien mir schon damals sehr merkwürdig zu sein und ich habe im Laufe der Monate Juli, August und September dieses Jahres Versuche darüber angestellt, welche nun, wie folgende Darlegung derselben nachweist, keinen Zweifel darüber lassen, dafs diese Kohlensäure aus der Wurzel wachsender Pflanzen ausgeschieden wird, und dafs diese Ausscheidung fortan als eine wahre Function der Pflanzenernährung mit angesehen werden mufs.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dafs in wässerigen Lösungen vom Samen an cultivirte Mais- und Bohnenexemplare, zu verschiedenen Perioden, mittelst des oben angegebenen Leimgusses luftdicht in das Gefäfs, worin die ernährende Lösung und Wurzel des Versuchsobjectes sich befand, von der Atmosphäre abgeschlossen wurde. Der Stamm der Pflanze stand etwa 1 Zoll über den Wurzeln, wie oben angegeben, in der Durchbohrung eines Spundkorkes. Durch letzteren ging ein Gasleitungsrohr A bis auf den Boden der Flasche, in der sich 200 CC., bei anderen Versuchen 500 CC., bei einem Versuche 1200 CC. der ernährenden Lösung befanden. Ein zweites Gasleitungsrohr B mündete dicht unter

dem Kork 1 bis 2 Zoll über dem Flüssigkeitsspiegel aus; an letzteres legte ich eine Anzahl kleiner Woulfe'scher Flaschen, die Barytwasser enthielten, an; vor das Zuleitungsrohr A legte ich zuerst eine eben solche Woulfe'sche Flasche C mit Barytwasser, dann folgte ein Kaliapparat und hierauf der von Dr. Arendt construirte Doppelexspirator. Mittelst desselben wurde nun 8 Tage und 8 Nächte hindurch ein Luftstrom zuerst durch den Kaliapparat, dann durch das Barytwasser in C und hierauf völlig kohlensäurefrei durch die Lösung geleitet, worin die Wurzeln des Versuchsobjectes standen.

Die Luft steigt in einzelnen Gasblasen in dieser Lösung auf, führt die in derselben frei vorhandene Kohlensäure, indem sie durch das Gasleitungsrohr B austritt, mit fort und indem sie nun weiter die erst beschriebenen Woulfe'schen Flaschen durchläuft, schlägt sich in diesen letzteren, in welchen die Kohlensäure vom Barytwasser gebunden wird, kohlensaurer Baryt nieder, den man zu den unten angegebenen Zeiten sammelt.

Zu Anfang des Versuchs wägt man das mit der ernährenden Flüssigkeit versehene Gefäfs mit Pflanze, sammt dem Leimverschlufs und den beiden Gasleitungsröhren A und B. Man zieht auf dem Gefäfs, da wo der Spiegel der Flüssigkeit steht, mit dem Diamant einen Ring um die Flasche herum und saugt am Schlufs des Versuchs mittelst der beiden Röhren A und B die Flasche wieder bis an diesen Ring voll Wasser oder frischer Lösung und wägt wieder. Da der Leimgufs durch Trocknen nur verlieren, nicht zunehmen kann, so wird die Frage, ob die Pflanze im Laufe des Versuchs an Gewicht zunahm, hierbei richtig durch die zweite Wägung beantwortet. Man erhält ein um einige Grm. zu niedriges Gewicht für die Zunahme.

Bei einer Reihe der zu beschreibenden Versuche stand die Pflanze über dem Leimverschlufs frei in der Luft. Bei einer zweiten steckte ich die Pflanze in hohe weite Glasröhren, die 1 und 2 Liter Luft fafsten, und schlofs diese oben, wo sie verengt waren, mit einem Kork, während sie unten in den Leimgufs mit eingesenkt und dadurch abgesperrt wurden.

Man stellt den Apparat vor das Fenster, so dafs die Pflanze dem Sonnenlicht und bei geöffnetem Fenster dem Luftzuge ausgesetzt werden kann, und setzt darauf den Apparat in Gang. Die in den ersten 24 Stunden erhaltene Menge kohlensauren Baryt berücksichtigt man nicht und zählt den ersten Tag unter den Versuchstagen nicht mit auf, weil die Lösung, die man in das Gefäfs gegossen hat, etwas Kohlensäure enthält. Des nächsten Tages erst beginnt der Versuch. Auf solche Weise wurden folgende Versuche ausgeführt.

Versuch A. — Eine Maispflanze am 25. August, von 170 Grm. Lebendgewicht, 9 Decimeter Höhe, 11 Blättern. Das unterste Internodium des Stammes mit zwei Stammknoten befindet sich unterhalb des Korks innerhalb des Glasgefäfses. Das Internodium zwischen dem zweiten und dritten Knoten, vom obersten Ringe der Wurzeln an gezählt, steht theils im Kork, theils im Leimgufs.

Das Glasgefäfs hat 1 Liter der unten mit Nr. 5 bezeichneten Nährstofflösung und 200 Grm. Wasser erhalten, wobei der Flüssigkeitsspiegel gerade bis an die Marke am Halse der Flasche reicht. Der Versuch begann am 25. Aug. Abends 10 Uhr. Ich habe mehrmals Mittags nach Verlauf von 2 bis 3 Stunden die Woulff'schen Flaschen mit dem Barytwasser gewechselt, um zu erfahren, ob im hellsten Lichte die Kohlensäureausscheidung ganz aufhöre; da dieselbe aber auch hier statt hatte, so führe ich in folgender Tabelle die in je 24 Stunden von Abends 10 Uhr bis zu der-

selben Zeit des folgenden Tages erhaltenen Mengen kohlensauren Baryts hier an. Der Versuch wurde beendigt, als die Pflanze 1 Liter Wasser verdunstet hatte.

Als etwa noch 300 CC. Rückstand von den 1200 CC. Lösung im Gefäfse vorhanden war, trübte sich dieselbe schon deutlich durch ausgeschiedenen kohlensauren Kalk.

Bei diesem Versuch ging 8 Tage und 8 Nächte ein entkohlensäuerter Luftstrom durch die Lösung und es wurden in den 8 Versuchstagen in je 24 Stunden erhalten :

Nr. 1.	1,254	Grm.	BaO, CO_2	= 0,279	Grm.	CO_2
„ 2.	1,088	„	„	= 0,243	„	„
„ 3.	1,110	„	„	= 0,248	„	„
„ 4.	1,512	„	„	= 0,338	„	„
„ 5.	1,553	„	„	= 0,347	„	„
„ 6.	2,500	„	„	= 0,558	„	„
„ 7.	1,333	„	„	= 0,297	„	„
„ 8.	0,901	„	„	= 0,201	„	„

Dividirt man die Gramme Kohlensäure durch 2, so erhält man genau genug die Anzahl Cubikcentimeter freier Kohlensäure, welche diese Pflanze in 24 Stunden an die Lösung in dem Gefäfs abgegeben hat.

In den sechsten 24 Stunden, wo die Pflanze fast doppelt so viel Kohlensäure, wie an anderen gegeben hatte, stand sie im Luftzuge vor einem geöffneten Fenster und hatte sie dreimal so viel Wasser, als sonst gewöhnlich, aufgesogen.

Im Laufe dieser 8 Tage verlängerte sich der Stamm, dessen männliche Blüthe zu Anfang des Versuches soeben aus den Blattscheiden völlig herausgetreten war, um 1 Decimeter, dabei entwickelte sich ein dichter Kranz neuer Wurzeln, der vom Stammende (dem zweiten Knoten über der Wurzel) in die Lösung hinabstieg, während fünf dicke neue Wurzeln aus dem dritten Knoten über dem Kork in den Leimgufs hineinwuchsen. Ihr Gewicht betrug am Ende des Versuchs 215 Grm.

Versuch B. — Eine Maispflanze von 70 Grm. Lebendgewicht, ganz ebenso wie die vorige behandelt. Stamm und Blätter frei an der Luft. Das Gefäfs enthielt 500 CC. derselben Nährstofflösung Nr. V. Die Pflanze treibt ihre jungen Wurzeln sichtbar vorwärts und nimmt in fünf Tagen 7 Grm. an Lebendgewicht zu. Bei diesem Versuche sind stets die von Morgens 10 Uhr bis Nachmittags 4 Uhr erhaltenen Mengen und die von 4 Uhr Nachmittags bis des andern Morgens 10 Uhr erhaltenen für sich gesammelt. Dieser Versuch ist früher als der vorige ausgeführt, ich führe denselben aber nebst den folgenden nach der Gröfse der zum Versuch angewandten Individuen auf. Die Nr. bezeichnen je 24 Stunden, an fünf auf einander folgenden Tagen :

	Morgens 10 bis Nachmittags 4 Uhr		Nachm. 4 Uhr bis Morgens 10 Uhr	
Nr. 1.	0,090 BaO, CO_2	= 0,020 CO_2	0,311 BaO, CO_2	= 0,069 CO_2.
„ 2.	0,081 „	= 0,018 „	0,292 „	= 0,064 „
„ 3.	0,032 „	= 0,007 „	0,322 „	= 0,071 „
„ 4.	0,100 „	= 0,022 „	0,354 „	= 0,087 „
„ 5.	0,098 „	= 0,021 „	—	—

Im Laufe der fünf Tage hat dieses Exemplar 300 CC. Wasser verdunstet, täglich ziemlich dieselbe Menge. Bei Nr. 3 stand es in directem Sonnenlichte und gab in den Mittagsstunden die geringste Menge Kohlensäure.

Versuch C. — Drei Exemplare Mais, zusammen von 49 Grm. Lebendgewicht, in einem und demselben Gefäfs, in welchem vom 4. September an 500 CC. neutrale Lösung Nr. V sich befanden und in den Tagen vorher vom 1. bis 4. September nur destillirtes Wasser gegossen war.

Die Pflanzen gaben in je 24 Stunden von Morgens 8 Uhr bis des folgenden Tags zur selbigen Stunde :

Nr. 1.	0,276 Grm.	BaO, CO_2	= 0,060 CO_2	= 30 CC.
„ 2.	0,360 „	„	= 0,080 „	= 40 „
„ 3.	0,333 „	„	= 0,073 „	= 36 „

Nr. 4.	0,510 Grm. BaO, CO_2	= 0,114 CO_2	= 57 CC.
„ 5.	0,623 „ „	= 0,139 „	= 70 „
„ 6.	0,412 „ „	= 0,092 „	= 46 „
„ 7.	0,223 „ „	= 0,049 „	= 24 „
„ 8.	0,222 „ „	= 0,048 „	= 24 „

Versuch D. — Fünf Stück Mais, kleine Keimpflanzen von 15 Centimeter Höhe in einem Gefäfse. Die Cotyledonen noch von natürlicher Gröfse am Stammende. Das Gefäfs fafste 200 CC. und ward mit blofsem destillirtem Wasser angefüllt. Die in den ersten 24 Stunden erhaltene Menge kohlensauren Baryts wurde, wie bei den vorigen Versuchen, nicht berücksichtigt.

Es wurden erhalten in je 24 Stunden von Morgens 8 Uhr bis des anderen Tags zur selbigen Stunde :

Nr. 1.	0,122 Grm. BaO, CO_2	= 0,027 CO_2	= 11 CC.
„ 2.	0,232 „ „	= 0,051 „	= 25 „
„ 3.	0,122 „ „	= 0,027 „	= 13 „
„ 4.	0,200 „ „	= 0,044 „	= 22 „
„ 5.	0,150 „ „	= 0,033 „	= 16 „

In der folgenden zweiten Versuchsreihe wurden die Versuchsobjecte ganz von der Luft abgesperrt. Blätter und Stamm befanden sich in einer weiten Glasröhre, welche oben verengt und hier mit einem Kork und unten durch den Leimgufs geschlossen war. Das Glasrohr fafste nahezu zwei Liter Luft.

Versuch a. — Eine Maispflanze von 65 Grm. Lebendgewicht. Der Versuch begann am 13. September. Die Wurzeln stehen in 500 CC. der neutralen Lösung Nr. V. Der entkohlensäuerte Luftstrom, der durch die Lösung geleitet wird, führte sehr verschiedene Mengen Kohlensäure mit ins Barytwasser, wie folgt :

	Grm. BaO, CO_2	Grm. CO_2
1. Tag Mittags 2 Uhr bis 2. Tag Morgens 8 Uhr	0,188	0,042
2. „ Morgens 8 „ „ 2. „ Mittags 2 „	0,000	0,000
2. „ Mittags 2 „ „ 2. „ Nachmitt. 5 „	0,030	0,007
2. „ Nachmitt. 5 „ „ 3. „ Morgens 8 „	0,222	0,049
3. „ Morgens 8 „ „ 3. „ Nachmitt. 5 „	0,070	0,016
3. „ Nachmitt. 5 „ „ 4. „ Morgens 8 „	0,213	0,047
4. „ Morgens 8 „ „ 4. „ Nachmitt. 5 „	0,060	0,013
4. „ Nachmitt. 5 „ „ 5. „ Morgens 8 „	0,210	0,450.

Wie sich hieraus ergiebt, tritt, sobald die kohlensäurehaltige Luft der Atmosphäre ein begrenztes Quantum um die Blätter herum ausmacht, eine wesentliche Verminderung der Kohlensäureausgabe an der Wurzel bei Tage ein.

Versuch b. — Drei Stück Maispflanzen, zusammen von 92 Grm. Lebendgewicht, eben so wie vorige bei Abschlufs der Atmosphäre von den Blättern behandelt. Sie standen in 500 CC. der neutralen Lösung Nr. V und gaben an diese folgende Mengen Kohlensäure ab :

	Grm. BaO, CO_2	Grm. CO_2
1. Tag Mittags 2 Uhr bis 2. Tag Morgens 8 Uhr	0,211	0,047
2. „ Morgens 8 „ „ 3. „ Morgens 8 „	0,358	0,080
3. „ Morgens 8 „ „ 4. „ Morgens 8 „	0,472	0,105
4. „ Morgens 8 „ „ 4. „ Abends 8 „	0,000	0,000
4. „ Abends 8 „ „ 5. „ Morgens 8 „	0,200	0,044
5. „ Morgens 8 „ „ 5. „ Abends 8 „	0,008	0,002
5. „ Abends 8 „ „ 6. „ Morgens 8 „	0,400	0,089.

Bei der vierten und sechsten Fraction war ganz heller Sonnenschein und die Kohlensäureentwickelung hörte ganz auf.

Die folgende dritte Versuchsreihe ist mit einem Exemplar einer Zwergbohne angestellt, welches in destillirtem Wasser gekeimt und sechs Wochen lang, bis die Cotyledonen ganz ausgesogen und abgefallen waren, an einem schattigen Orte in blofsem destillirtem Wasser gestanden hatte. Sie hatte

das erste Blattpaar über den Cotyledonen vollständig entfaltet, und war auf diesem Punkte ihrer Entwickelung stehen geblieben, als sie zum Versuch genommen wurde.

c) Versuch mit einer Bohne. — Zu Anfang von 5,5 Grm. Lebendgewicht, zu Ende des Versuchs 9,2 Grm. Sie steht, wie der Mais in der ersten Versuchsreihe, frei an der Luft. Das Exemplar hatte spärliche Wurzeln und war, als sie zum Versuch herbeigezogen war, weil sie bis dahin blofs destillirtes Wasses erhalten hatte, völlig ausgehungert. Die Wurzeln wurden in ein Gefäfs mit 200 CC. der neutralen Lösung Nr. V gebracht und das Gefäfs hierauf mittelst des Spundkorks und Leimgusses verschlossen.

Durch die Lösung wurde mittelst der beiden Gasleitungsröhren. welche durch den Spundkork gingen, ein Strom entkohlensäuerter Luft durch die Flüssigkeit geleitet und die damit fortgeführte Kohlensäure in Barytwasser aufgefangen.

In den beiden ersten Versuchstagen erhielt ich gar keine Kohlensäure. In der dritten Nacht hatte sich eine Trübung eingestellt. Am folgenden Tage blieb das vorgelegte Barytwasser absolut klar und so ging es auch fernerhin an den hellsten, wie an trüben Tagen fort.

Ich erhielt bei Tage keine Spur Kohlensäure von der Bohne, obschon ihre Blattfläche viel gröfser war, als die der fünf jüngsten Maispflanzen zusammengenommen. Dagegen gab diese Bohne nur Nachts regelmäfsig ihr Quantum Kohlensäure und zwar in der

3. Nacht	0,015	BaO, CO_2	= 0,003	Grm.	CO_2
4. „	0,020	„	= 0,004	„	„
5. „	0,014	„	= 0,003	„	„
6. „	0,016	„	= 0,003	„	„

Zu dieser Zeit fing die Pflanze an lebhaft zu wachsen, ich liefs sie 12 Tage lang fortvegetiren, der Stamm rückte rasch weiter und es begannen drei Stück der dreizähligen Blätter

sich zu entwickeln. Hierauf trieb ich durch 30 Liter hindurchgeleiteter Luft alle Kohlensäure aus der Lösung aus und setzte den Versuch wieder fort.

Bei Tage blieb das Barytwasser wieder absolut klar, sowohl an trüben, wie an hellen Tagen.

Dagegen erhielt ich in der

1. Nacht	0,090	BaO, CO_2	= 0,020	Grm.	CO_2.
2. „	0,203	„	= 0,045	„	„
3. „	0,288	„	= 0,063	„	„
4. „	0,343	„	= 0,076	„	„

Im Verlauf der beiden Versuchszeiten und der Zwischenzeit hatte der Stamm sich um zwei Decimeter verlängert, die neuen dreizähligen Blätter fast ihre natürliche Gröfse erhalten und auch die Wurzeln, die sich nicht vermehrt hatten, waren doppelt so lang wie zu Anfang des Versuchs geworden.

d) Versuche über das Verhalten des Sauerstoffs bei dieser Kohlensäureausscheidung. — In dieser Beziehung habe ich zweierlei Versuche gemacht, die einen unter Aussetzen der Pflanzen ans Licht, die anderen unter Ausschlufs des letzteren.

Drei Stück Maispflanzen, junge vollkommen grüne Exemplare, wurden in ein 7 Decimeter hohes Glasrohr von 1,5 Liter Luftinhalt eingeschoben, so dafs blofs die Wurzeln und ein kurzes Stück des Stammes aus dem Rohre herausragte. Hierauf wurde das Rohr einige Zoll über dem unteren Ende mit einem Korkringe umgeben und mittelst desselben in eine weithalsige Flasche eingesetzt. Durch den Korkring wurden wiederum die beiden Gasleitungsröhren A und B ins Innere der weithalsigen Flasche eingeführt, die später verschlossen wurden. Der Korkring mit dem weiten Glasrohre, in dem die Pflanzen steckten, nebst seinen Gasleitungsröhren wurde, wie oben angegeben, mittelst Leimgafs luftdicht gemacht. In die Flasche waren vorher schon 500 CC. der

neutralen Lösung Nr. V eingegossen, in welche die Wurzeln der Pflanzen eintauchten.

Eine solche Vorrichtung liefs ich acht Tage im Gewächshause am Lichte, die andere eben so lange in einem Schranke im Dunkeln stehen. Nach Verlauf dieser Zeit liefs ich durch das eine Gasleitungsrohr, das bis auf den Boden der Flasche reichte, Wasser zufliefsen und trieb nach vorher erfolgtem Umkehren des Apparates, um den Luftinhalt zu mischen, letzteren mittelst des anderen Gasleitungsrohrs B in graduirte Glasröhrchen.

Die Luft in demjenigen Apparate, der am Lichte gestanden hatte, änderte weder ihr Volum, noch ihre Zusammensetzung merklich.

Die aus dem anderen Apparate, der im Dunkeln gestanden hatte, enthielt nur 17 pC. Sauerstoff und so viel Kohlensäure, dafs beim Durchleiten derselben durch Barytwasser jede Luftblase sich mit einem milchigen Häutchen überzog, während die Luft aus ersterem Apparate, wenn man sie durch Barytwasser leitete, anfangs hindurchging, ohne das Barytwasser zu trüben.

In dem Apparat, der im Dunkeln gestanden, waren zu Anfang ungefähr 1700 CC. Luft mit eingeschlossen. Bei einem ursprünglichem Gehalt von 21 pC. Sauerstoff enthielten diese zu Anfang des Versuchs 357 CC. Sauerstoff. Am Ende, zählt man die aus dem verschwundenen Sauerstoff entstandene Kohlensäure zum Gasvolum hinzu, als betrüge es am Ende des Versuchs ebenfalls noch 1700 CC., berechnen sich nur noch 289 CC. Sauerstoff und es sind 68 CC. Sauerstoff in der Pflanze verbraucht, um auf Kosten ihrer Substanz Kohlensäure zu erzeugen.

Die Schlüsse, welche aus diesen Versuchen über das Verhalten der Gase im Inneren der Pflanze und deren Aus-

tritt nach Aufsen sich ergeben, sollen am Ende dieser Abhandlung mit den übrigen zusammengestellt werden.

Ich wende mich hiernach zu den Lösungen, mit welchen Gräser, Bohnen, Buchwaizen und gewifs noch manche andere Pflanzen ernährt werden können.

II. *Die Nährstofflösungen für Pflanzen.*

Ich habe auf Grund schon 1859 angestellter Versuche behauptet, dafs die Landpflanze weder saure noch alkalische Lösungen ertrage. Bei 1 Decigrm. freier Säure und freien Alkali's pro Liter starben die Pflanzen jedesmal ab (siehe Landw. Versuchsstat. Bd. II, Jahrg. 1860, S. 74 u. 75). Die besten Resultate, die ich im Frühjahre und Sommer 1861 erhielt, erfolgten bei Anwendung ganz neutraler, oft erneuerter Lösung. Zu derselben Zeit erhielt auch Stohmann bei Anwendung schwach saurer Lösung den Mais mit reifen Samen. Diefs hat mich veranlafst, in den beiden letzten Jahren besondere Versuche darüber anzustellen, ob und wie weit eine Nährstofflösung durch einen Ueberschufs von Mineralsäuren sauer sein darf, da eine blofs saure Reaction möglicherweise ja nur von Kohlensäure herrühren konnte.

Alle meine Versuche bestätigen Stohmann's Angabe; eine Lösung kann in der That wohl schwach sauer sein, allein sie darf doch nicht ganz freie Säure im Ueberschufs enthalten; das Maximum Säure, das die Pflanze erträgt, ist das Quantum, das die Lösungen durch den Zusatz des sauren Kalisalzes $KO, 2HO + PO_5$ bekommen, und es stellt sich heraus, dafs empfindliche Pflanzen, wie Mais, schwach saure Lösungen in der Jugend bei weitem weniger ertragen, als neutrale. Sie werden in ersteren oftmals in drei Tagen vollen Sonnenscheins gelb und an den Wurzeln bildet sich häufig eine fingerdicke Schicht eines Schleims von Pilzfäden. Es gelingt ganz leicht, den Mais in der unten unter Nr. VI

angeführten sauren Lösung fortzubringen, wenn man den Versuch Ende Februar und Anfang April, wo die Sonne noch tiefer am Horizonte steht, beginnt; fängt man aber nach Mitte Mai damit an, so bringt man kaum zwei bis drei Exemplare unter fünfzigen fort. Die neutralen übrigen Lösungen, die ich unten angebe, ertragen Maiskeimlinge im stärksten Sonnenlichte.

Bezüglich der unten folgenden Lösungen sei bemerkt, dafs alle diejenigen, welche nach den Formeln I bis incl. V neutral hergestellt wurden, nachdem die angeführten Salzmengen in einen Liter Wasser gelöst worden waren, etwa vier Wochen lang vor dem Gebrauch mit frisch gefälltem phosphorsaurem Kalk stehen blieben. Die Lösung Nr. V nimmt pro Liter 0,2 Grm. $(CaO)_3PO_5$ auf, die übrigen können ähnliche Mengen phosphorsauren Kalks lösen. Die Nr. II löste pro Liter 0,13 phosphorsauren Kalk.

Die Lösung Nr. I kann als dieselbe angesehen werden, wie die, in welcher ich im Sommer 1861 eine Maispflanze mit 140 reifen Samen erhielt, indem ich zu derselben in späteren Perioden noch geringe Mengen phosphorsauren Kali's hinzusetzte.

Man bereitet von einer solchen Lösung 10 oder 20 Liter auf einmal, läfst sie vier Wochen mit dem phosphorsauren Kalk in Berührung und filtrirt und analysirt dieselbe, bevor man sie zu den Versuchen anwendet. Flüssigkeiten, mit welchen ich thatsächlich Pflanzen zu bedeutender Entwickelung gebracht habe, sind :

1 Liter Wasser und 1,5 bis 3 Grm. Gesammtsalzmenge in den folgenden Verhältnissen :

1) $2\,(KO, NO_5) + MgO, SO_3 + 2\,CaO, NO_5$
2) $2\,(KO, NO_5) + MgO, SO_3 + CaO, NO_5$
3) $KO, NO_5 + MgO, SO_3 + 2\,CaO, NO_5$
4) $KO, NO_5 + MgO, SO_3 + CaO, NO_5$
5) $^1/_2\,KO + MgO, SO_3 + 2\,CaO, NO_5$.

Jedes Liter fertiger Lösung enthält aufserdem noch 0,15 bis 0,2 Grm. $(CaO)_3PO_5$. Mit der letzten Lösung habe ich in diesem Sommer bei Gräsern eben so gute Resultate erhalten, wie früher mit der ersten, wenn ich in späteren Perioden des Wachsthums zeitweilig noch 0,05 Grm. des Salzes $KO, 2HO, PO_5$ pro Liter Lösung hinzusetzte. Diese Lösung Nr. V enthielt im Liter :

0,1175 Grm.	KO	+	0,135	NO_5	
0,1000 „	MgO	+	0,200	SO_3	Concentration = 1,57
0,2800 „	CaO	+	0,540	NO_5	pro Mille.
0,200 „	$(CaO)_3PO_5$.				

In den ersten Perioden wird in diesen Lösungen noch etwas phosphorsaures Eisen aufgeschlämmt.

Eine schwach saure Lösung, die nur noch einen Zusatz von etwas phosphorsaurem Eisen erhält und, in der ich im Februar beginnend Maispflanzen bis zu 200 Grm. Lebendgewicht brachte, ist folgende sehr einfache Mischung nach der Formel :

6) $KO, PO_5 + 2\ CaO, NO_5 + MgO, SO_3$.

Ein Liter Wasser enthielt folgende Salzmengen :

0,235 KO	+	0,355	PO_5
0,100 MgO	+	0,200	SO_3
0,280 CaO	+	0,540	NO_5.

Bei allen nach Mitte Mai begonnenen Versuchen wurde aller darin gezogene Mais in ganz sonnigen und heifsen Tagen gelb Waizen und Hafer ertrug diese schwach saure Lösung besser. Ich habe diese Lösung übrigens in verschiedenen Concentrationen bis zu 3 pro Mille bei verschiedenen Pflanzen angewandt.

Bei den meisten Versuchen von diesem Sommer gab ich den Pflanzen bei Anwendung der fünf ersten neutralen Lösungen nicht mehr Phosphorsäure, als sie durch die Sättigung mit phosphorsaurem Kalk erhalten hatten. Alle Maispflanzen bekamen männliche und weibliche Blüthen, aber der Pollen

schlug fehl und so blieben alle so behandelten Exemplare unfruchtbar. Ich bin überzeugt, dafs sie nicht genug Phosphorsäure bekommen hatten.

Im Folgenden will ich die bei Anwendung dieser Lösungen gemachten Erfahrungen kurz mittheilen. Sie betreffen

1) *die Concentration der Lösungen.* — Die ersten Lösungen, in welchen ich 1859 Bohnen bis zur Entwickelung von reifen Samen brachte, hatten, wie ich Landw. Versuchsstat. 1860, Bd. II, S. 76 angegeben habe, eine Concentration von durchschnittlich 3 pro Mille. Diese Concentration ist von Allen, welche in derselben Richtung wie ich seit der Zeit gearbeitet haben, unverändert beibehalten.

Ich habe später meinen Pflanzen in der Jugend eine verdünntere und darauf häufig auch eben diese Concentration und eine noch stärkere, bis 5 pro Mille, gegeben. Schon vor längerer Zeit aber wurde ich darauf aufmerksam, dafs über diesen Gegenstand erst noch besondere Vorarbeiten erledigt werden müfsten, bevor man über die Bedeutung verschiedener Concentrationen sich klar werden könne.

Bekanntlich rührt, was wir bis jetzt über die Aufnahme von Salzen durch die Pflanzen wissen, von de Saussure her. Derselbe fand (siehe chem. Untersuch. über die Vegetation, übers. von Voigt, 1805, S. 223), dafs Polygonum Persicaria und Bidens cannabina aus Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, salpetersaurem Natron, schwefelsaurem Natron, Salmiak, essigsaurem Kalk, schwefelsaurem Kupfer, Zucker, Gummi, Dammerdeextract, stets eine verdünntere Lösung aufnehmen, als die war, in welche die Pflanzen gesetzt wurden.

Nachdem meine Versuche dargethan hatten, dafs die Pflanze auf eine geringe Anzahl von Mineralkörpern angewiesen ist, mufste es mir auffallen, dafs de Saussure bei seinen Versuchen mit Ausnahme des salpetersauren Kalks nur

solche Substanzen angewandt hat, welche die wachsende Pflanze nicht braucht. Es war vorauszusehen, dafs dieselbe zu einer wirklichen Nährstofflösung sowohl, als zu Lösungen einzelner Bestandtheile einer solchen Lösung sich ganz anders verhalten dürfte, und diefs Resultat haben neue Untersuchungen, welche ich im Herbst und Winter 1860 gemeinschaftlich mit den Herren Dr. Schreber, Dr. Sachsse, Stud. Lehmann und Wolf begann und später fortsetzte, denn auch ergeben. Das de Saussure'sche Gesetz gilt unter Umständen für die meisten Salze, aber unter anderen nicht, und mufs daher eine Correction erleiden.

Bei diesen Untersuchungen war es Absicht

1) über Endosmose;
2) über Aufnahme einzelner Salze durch keimfähige Samen;
3) über Aufnahme einzelner Salze durch junge Pflanzen und
4) über die Veränderungen, welche die oben angeführten zur vollständigen Ernährung geeigneten Salzlösungen beim Heranwachsen der damit ernährten Pflanzen erleiden,

ausgedehnte Versuche anzustellen. So weit diese Verschen bis jetzt gediehen sind, kann Folgendes darüber mitgetheilt werden.

1) *Endosmose.* — Dafs zwischen zwei aneinander liegenden vegetirenden Zellen gewisse Stoffe endosmotisch ausgetauscht werden, wird Niemand bezweifeln. Allein zur Erklärung der Ursachen der ganzen Saftströmung innerhalb der Pflanzen und des Verlaufs der einzelnen Salze von der Umgebung der Wurzel aus zu Stamm und Blättern reicht die Endosmose und Capillarität nicht aus. Es ist durchaus nicht zulässig, jene Vorgänge, welche man bei Endosmoseversuchen mit desorganisirten Membranen, wie Collodiumhäutchen u. dgl., beobachtet hat, als Grundlagen für die

Wanderung der einzelnen Stoffe von einer Zelle einer lebenden Pflanze zur anderen Zelle hin anzunehmen; sie mögen höchstens mit denjenigen zu vergleichen sein, welche abgestorbene, von Protoplasma frei gewordene Zellen verrichten. Der Annahme, dafs gar die Wurzeln aus der Bodenflüssigkeit durch rein physikalische Endosmose sich ihren Bedarf an Nährstoffen aneignen, mufs ich auf das Bestimmteste widersprechen. Ich habe im Verlauf der letzten Jahre mehrfach Endosmoseversuche ausgeführt, die indessen noch nicht zum Abschlufs gelangt sind und defshalb erst später veröffentlicht werden können.

Nur so viel sei hier bemerkt, dafs durch Schnitte von frischen gesunden Kartoffeln, Aepfeln von 3 bis 4 Millimeter Dicke und frisch abgeschnittenen Zweigstücken von 3 bis 4 Zoll Länge in 24 Stunden die Lösungen von Zucker, phosphorsaurem, salpetersaurem Kali u. a. Salzen nicht endosmotisch hindurchgehen, während eine wachsende Maispflanze in derselben Zeit oftmals 200 bis 300 Cubikcentimeter der obigen Salzlösungen durch die Wurzeln aufsaugt. Die aufgesogene Flüssigkeit besteht dabei keineswegs in blofsem Wasser, sondern in einer Salzlösung, deren Salzmengen durch bestimmtc Widerstände, welche die Zellenmembran denselben leistet, relativ geändert werden. Die oben ausgesprochene Behauptung wird übrigens schon durch die unter Nr. 3 und 4 aufgeführten Resultate begründet.

2) *Ueber die Aufnahme von einzelnen Salzen aus Salzgemischen durch Samen* kann ich Vollständigeres berichten. Ueber diesen Gegenstand liegen mir über 560 Einzelbestimmungen vor, welche von den oben genannten jungen Chemikern mit mir gemeinschaftlich im vorigen Jahre gemacht wurden. Eine vorläufige Notiz darüber ist zu Anfang dieses Jahres in dem siebenten Berichte von der Versuchsstation Möckern gegeben und die ausführliche Abhandlung wird

demnächst in den landwirthschaftlichen Versuchsstationen, Jahrgang 1864 erscheinen.

Bei dieser Untersuchung liefsen wir durchaus keimfähige Erbsen-, Bohnen- und Maissamen in Lösungen von Salpeter, salpetersaurem Kalk, schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurem Kali, phosphorsaurem Kali, ferner von Ammoniaksalzen und Natronsalzen quellen. Je 50 Grm. Samen wurden zu gleicher Zeit mit 100 CC. oder auch 200 CC. Lösung jener Salze von vier verschiedenen Concentrationen übergossen. Diese vier Concentrationen waren sämmtlich der Art, dafs die darin vollständig aufgequollenen Samen keimfähig blieben und betrugen 0,5; 1; 2,5 und 5 Grm. Salz in 1 Liter Wasser. Wir bestimmten die Mengen Flüssigkeit, welche in die Samen eindrang und die Mengen Salz, welche in der rückständigen Flüssigkeit zurückgelassen wurden, so wie auch diejenigen Mengen von unorganischen und organischen Stoffen, welche die Samen an die sie umgebende Flüssigkeit abgaben.

Diese Versuche ergaben :

α) Dafs 50 Grm. Samen an destillirtes Wasser sowohl, wie an die verschiedensten Salzlösungen Decigramme organischer Materie, Centigramme Chlorkalium und an organische Materie gebundenes Kali, ferner bis zu mehreren Centigrammen Talkerde und nur wenige Milligramme oder unwägbare Mengen von Kalk, Schwefelsäure und Phosphorsäure abgeben.

β) Dafs Samen aus den Lösungen der meisten Salze, wenn diese stärker als 2,5 pro Mille concentrirt sind, eine verdünntere Lösung aufsaugen, als man ihnen gegeben hat. In diesen Fällen gilt das de Saussure'sche Gesetz.

γ) Dafs von dieser Regel bezüglich einzelner Salze merkwürdige Ausnahmen statthaben. Die Lösung des salpetersauren Ammoniaks wird bei jeder der vier angegebenen

Concentrationen stets gerade so von Samen aufgesogen, wie man sie hergestellt hat.

δ) Aus Lösungen von Kalksalzen, deren Concentration unter 2,5 pro Mille beträgt, nehmen Samen mehr Kalk auf; sie hinterlassen eine Lösung, die verdünnter ist als diejenige, mit der man dieselben übergofs.

ε) Unterhalb 1 pro Mille, namentlich bei 0,5 pro Mille, dürften die meisten Salze ungefähr so von quellenden Samen aufgenommen werden, als träte die Lösung derselben unverändert in letztere ein.

3. *Ueber die Aufnahme von einzelnen Salzen durch junge Pflanzen* hat Herr W. Wolf aus Nürnberg, der seit mehreren Jahren an der Versuchsstation zu Möckern als Assistent angestellt ist, in diesem Sommer eine eben so umfangreiche Untersuchung, bei welchen derselbe über 600 Einzelbestimmungen ausführte, vollendet. Zum Versuch dienten in destillirtem Wasser gekeimte Bohnen mit zwei entwickelten Blättern und Maispflanzen von einigen Decimetern Höhe. Die Wurzeln wurden in 100 CC. Lösung der einzelnen Salze gebracht. Wir haben hier den Vorgang der Salzaufnahme unter Mitwirkung der Verdunstung durch die Blätter, bei Ausschlufs des ernährenden Stoffwechsels, denn die Pflanzen wachsen in den Lösungen einzelner Salze nicht. Aus diesen Versuchen hat sich als allgemeines Resultat ergeben:

α) Dafs die Pflanzenwurzel bei einer gewissen geringen Concentration der Salzlösung, sie ist meist die von 0,5 pro Mille, mehr Salz im Verhältnifs zum Wasser aufnimmt, als der ursprünglichen Lösung entspricht; auf Lösung bezogen müfste man sagen, die Pflanzenwurzel nimmt aus so weit verdünnten Lösungen eine concentrirtere. Es findet diefs bei den meisten Salzen statt.

Bezüglich der Details verweise ich auf landwirthschaftliche Versuchsstationen, Jahrgang 1864, und bemerke, dafs bei stärkeren Concentrationen die beblätterte Pflanze sich zu den meisten Salzen wie der Same verhält; beträgt die Concentration der Lösung mehr als 2,5 pro Mille, so saugt die Pflanze aus der Lösung ihrer Nährstoffe eine verdünntere Flüssigkeit, wie viele von mir bisher veröffentlichte Versuchsresultate es ausweisen.

Auf Grund dieser Erfahrungen rathe ich allen Experimentatoren, welche fernerhin an derartigen Untersuchungen Antheil nehmen, ganz besonders auch Versuche mit solchen Lösungen anzustellen, in welchen jedes einzelne Mineralsalz für sich eine Concentration von 0,5 bis 1 pro Mille ausmacht.

Denn bedingt ein einziges Mineralsalz eine Concentration von 1 bis 2,5 pro Mille, so legt man dem Zellgewebe den Zwang auf, einen Widerstand gegen die Aufnahme des Mineralsalzes auszuüben. An heifsen Tagen, wo die Lösungen sich stark erwärmen und das Zellgewebe erschlafft, entstehen durch solche Concentrationen Störungen im Stoffwechsel, die man verhüten kann.

Das merkwürdige Factum, dafs Lösungen von salpetersaurem Ammoniak von Samen bei Concentrationen von 0,5 bis 5 pro Mille in unverändertem Verhältnifs zum Wasser aufgesogen wird, das nebenbei auch noch besonders an die im porösen Erdreich überall stattfindende Erzeugung dieses Salzes erinnert, setzt uns in den Stand, den Stickstoff auch bei Wasserculturen zweckmäfsig durch dieses Salz zuzuführen.

Dafs das Ammoniak bei Ernährung der Pflanze überflüssig ist, dafs die Pflanze ihre Eiweifskörper aus Salpetersäure und Kohlensäure erzeuge, diefs Factum habe ich im Sommer 1861 festgestellt und alle meine späteren Prüfungen

haben bestätigt, *dafs die Pflanze von lauter verbrannten Körpern lebt.*

Da diefs einmal bekannt ist, so liegt kein Hindernifs vor, das salpetersaure Ammoniak zur Vermehrung der stickstoffhaltigen Nährstoffe den anzuwendenden Lösungen zuzufügen, ein Salz, welches jenen Zwang dem Zellgewebe nicht auferlegt. Wie es sich mit Mineralsalzen verhält, zeigt die folgende Zusammenstellung.

4. *Salzaufnahme durch wachsende Pflanzen.* — Die erste Versuchsreihe dieser Art habe ich Chem. Centralblatt 1861 S. 465 und 564 veröffentlicht, auch ist dieselbe in v. Liebig's Werk „die Naturgesetze des Feldbaues" 1862, im Anhange, S. 395 aufgenommen. An diese schliefsen sich spätere an, welche ich im Sommer 1862 und 1863 vollendet habe. Mais, Gerste, Hafer, Waizen und Buchwaizen wurden in den verschiedenen oben angeführten Lösungen cultivirt und diese letzteren, nachdem die Versuchsobjecte eine Zeit lang ihre Nahrung daraus genommen hatten, analysirt. Bei den verschiedenen Verhältnissen, in welchen ich die einzelnen Salze löste, können einige Schlüsse aus den Versuchsergebnissen bereits gezogen werden. Es ist dazu nöthig, die Zusammensetzung einiger solcher Lösungen mit einander zu vergleichen. Es nahmen Pflanzen wesentlich an Gewicht zu, die in 500 CC. der folgenden drei Lösungen standen, welche in 1 Liter enthielten :

	Nr. I.	II.	V.
NO_5	2,160	0,81	0,675
SO_3	0,495	0,20	0,200
PO_5	0,250	0,06	0,090
CaO	0,684	0,21	0,390
MgO	0,233	0,10	0,100
KO	1,104	0,47	0,1175
	4,926	1,85	1,5725.

In diesen Lösungen liefs ich Mais, so lange bis von den gegebenen 500 CC. noch 200 CC. übrig waren; dann gofs ich destillirtes Wasser nach, bis auf diese Weise noch 700 CC. destillirtes Wasser zu den Verdunstungsresten hinzugebracht worden waren. Die Pflanze hatte hierbei Zeit, auf die in der ursprünglichen Lösung enthaltenen Salze einzuwirken.

Unter I habe ich die Mischung angegeben, in welcher im Sommer 1861 die oben mehrfach erwähnte Maispflanze (siehe v. Liebig's Agriculturchemie, Anhang S. 401) in der vierten Periode stand, nur ist die Mischung hier auf 1 Liter berechnet.

Ich habe bei Beschreibung der Resultate der Analyse damals angegeben, dafs die Rückstände nach dem Verbrauch von 1 Liter Wasser immer concentrirter waren und dafs von allen Salzen mit Ausnahme der Phosphorsäure ein Quantum in den Rückständen vorhanden blieb.

Als ich im Laufe dieses Sommers eben so mit Lösung V verfuhr, zeigte es sich, dafs das Kali ganz aus dem Rückstande verschwand. Es war in Form von Salpeter darin enthalten und die Concentration bezüglich dieses Salzes beträgt etwas über 0,2 pro Mille.

Bei dieser Verdünnung verschwindet es aus der Lösung, während vom salpetersauren Kalk, dessen Menge 0,82 Grm. im Liter betrug, sich also der Concentration 1 pro Mille näherte, auch ein gröfseres Quantum Kalk im Rückstande sich noch vorfand.

Bei Anwendung der Lösung Nr. II, obschon deren Gesammtconcentration der von Nr. V ganz nahe liegt, blieb stets mit dem Kalk auch Kali im Rückstande. Bezüglich des Kalisalzes allein beträgt die Concentration aber hier gerade 1 pro Mille, weil die 0,47 Kali = 1,01 Salpeter sind.

Das von Hrn. Wolf bei seinen Versuchen mit einzelnen Salzen zuerst beobachtete Verhalten der einzelnen Salze bei so starken Verdünnungen kehrt also auch wieder, wenn in zur Ernährung vollkommen ausreichenden Salzgemengen ein Salz eine Concentration unter 0,5 pro Mille ausmacht.

In allen den fünf ersten neutralen Lösungen sammelt sich eine solche Menge kohlensauren Kalks und freier Kohlensäure während der Vegetation der Maispflanze an, dafs, giefst man dieselben in Abdampfschalen, schon nach einigen Stunden die Oberfläche wie Kalkwasser mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalk überzogen erscheint. Diese Ausscheidung von kohlensaurem Kalk nimmt zu, wenn man die Flüssigkeit erwärmt und dadurch die Kohlensäure austreibt.

In der sauren Lösung Nr. VI kann diese Erscheinung nicht eintreten, aber die Wurzeln bedeckten sich zur Zeit, wo die Pflanzen blühten, mit irisirenden Flittern von dreibasisch-phosphorsaurem Kalk, der offenbar durch Austritt von kohlensaurem Kalk aus der Wurzel hier sich erzeugte. Jene Ausscheidung von kohlensauren Basen, die sich bei neutraler Lösung jedesmal beobachten läfst, tritt durch diese Bildung von neutral-phosphorsaurem Kalk also auch ans Licht.

Setzt man in den neutralen Lösungen von I bis V gezogene, gröfsere Maispflanzen in 500 CC. destillirtes Wasser, nachdem man ihre Wurzeln abgespült hat, und ersetzt dieses von fünf zu fünf Tagen durch frisches, so findet man nach dem Eindunsten der jedesmal noch vorhandenen Flüssigkeit bei allen 2 bis 3 Centigramme kohlensauren Kalk und einige Milligramme kohlensaure Talkerde.

Hatte Mais vorher in Lösung Nr. I gestanden, so gab er an destillirtes Wasser auch etwas Kali wieder. Die Rückstände von 500 CC. destillirtem Wasser dagegen, worin Mais, der vorher mit Lösung Nr. V ernährt worden war, von fünf

zu fünf Tagen fortvegetirte, gaben Nichts weiter aus, als kohlensauren Kalk, viel weniger kohlensaure Talkerde und keine Spur Kali, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Stets tritt mit dem Kalk eine geringe Menge nicht flüchtiger organischer Materie aus den Wurzeln in destillirtes Wasser sowohl, als in die ernährende Lösung selbst über.

Eine höchst merkwürdige Thätigkeit übt eine reducirende Substanz, die in der Wurzel vorhanden ist, auf die Lösung aus, und diese, in Verbindung mit der Zunahme der kohlensauren Basen, welche durch Zersetzung der in den ernährenden Lösungen enthaltenen salpetersauren Salze entstehen, bedingen es, dafs die Lösungen, wenn man sie nicht von Zeit zu Zeit entfernt, mit der Zeit schädlich auf die darin cultivirte Pflanze einwirken.

Man kann diese Erscheinung übrigens nur bei Pflanzen, die wie der Mais ein gröfseres Körpergewicht annehmen, beobachten; bei kleinen Pflanzen, wie Mais, Hafer, Gerste, ist der Bedarf an Mineralsalzen so gering, dafs die Veränderungen, welche 500 CC. einer Nährstofflösung durch die darin vegetirenden Pflanzen erleiden, unmerklich bleiben. Solche Pflanzen eignen sich defshalb auch nicht zu Versuchen, welche über das chemische Moment der Ernährung Aufschlufs geben sollen; man kann dabei Nichts weiter finden, als dafs sie in gewissen Lösungen wachsen und in anderen nicht wachsen.

Läfst man Mais in einer und derselben Lösung stehen, der man zu Zeiten destillirtes Wasser und 100 CC. derselben Lösung hinzufügt, ohne die alte Lösung aus dem Gefäfs zu entfernen, so tritt ungefähr zur Blüthezeit, wo er immerhin 150 Grm. Lebendgewicht erreicht haben kann, die Erscheinung ein, dafs das fast weifse phosphorsaure Eisenoxyd, das am Boden des Gefäfses liegt, von einzelnen Punkten aus, nämlich von da, wo einzelne Wurzelspitzen in diesen Boden-

satz eintauchen, blauschwarz wird. Wenige Tage später ist der ganze Bodensatz sammtschwarz und in Schwefeleisen umgewandelt. Diese Umwandlung tritt immer erst ein, wenn die salpetersauren Salze aus der Lösung verschwunden sind. Man erkennt hieraus, dafs das Verschwinden dieser Säure durch zweierlei verschiedene Thätigkeiten mit bedingt wird.

Einmal mufs natürlicherweise die so massenhaft durch das Wurzelgewebe durchströmende Kohlensäure geringe Mengen Salpetersäure von den Basen, an welche sie in der Lösung gebunden ist, abscheiden, woher es eben kommt, dafs mit der Zeit aufserhalb der Wurzel kohlensaure Salze sich ansammeln, welche nach Verdunstung der freien Kohlensäure die Lösung alkalisch machen.

Zu gleicher Zeit mufs die frei gewordene Salpetersäure aber auch reducirt werden und somit ihre saure Natur verlieren. Ich habe wiederholt angegeben, dafs durch diese Reaction niemals Ammoniak erzeugt wird, d. h. dafs Ammoniak niemals in einer Lösung, in welcher eine Pflanze noch so kräftig fortwächst, angetroffen wird. Die Methode, die ich für Ammoniakbestimmungen vor einigen Jahren ausgearbeitet habe, gestattet es, $^1/_4$ Milligramm Ammoniak noch mit Sicherheit nachzuweisen, und in keinem einzigen Falle habe ich auch nur eben so viel Ammoniak in derartigen Flüssigkeiten angetroffen.

Sobald die salpetersauren Salze aufserhalb der Wurzel verschwunden sind, erstreckt sich die reducirende Wirkung der Wurzel auf die in der Lösung vorhandenen schwefelsauren Salze, es bildet sich Schwefelwasserstoff und dieser erzeugt das Schwefeleisen.

Stohmann hatte die Entstehung des Schwefeleisens nur bei alkalisch gewordenen Lösungen beobachtet. Ich habe dieselbe in diesem Sommer auch bei Anwendung der sauren Lösung Nr. VI in vollkommenster Gestalt eintreten sehen,

die Lösung war und blieb auch nach dem Eindunsten auf ein geringeres Volum noch stark sauer durch freie Phosphorsäure. Die Phosphorsäure zerlegt das Schwefeleisen nicht, aber umgekehrt wird phosphorsaures Eisen durch freien Schwefelwasserstoff in Schwefeleisen umgewandelt.

5) *Salzaufnahme von abgeschnittenen Zweigen und ausgegrabenen jungen Bäumen.* — Stellt man die Schnittfläche eines so eben abgeschnittenen Zweiges von Weide, Haselnufs, Kirsche, Weinrebe u. a., oder junge aus der Erde gegrabene Eichen, Ahorn, Haselnufs, Fichten, Buchen mit der Landwurzel in irgend eine der obigen Lösungen von 5 bis 2 pro Mille Salzgehalt, so sterben sie binnen Jahresfrist ab. Keines dieses Gewächse und kein Zweig, der frisch von der Mutterpflanze abgetrennt ist, vermag jene Lösungen in dem Falle zu verarbeiten, wo dieselben durch die Schnittfläche oder vielfachen Brüche verletzter Wurzeln mit dem Safte der Pflanze dergestalt in unmittelbare Berührung kommen, dafs die Nährstofflösungen an den Wunden solcher Objecte sich mit dem Nahrungssafte der Zellen durch blofse Diffusion mischen kann.

Abgeschnittene beblätterte Zweige, selbst die der Weide, lassen zuerst und zwar ganz besonders in der sauren Lösung Nr. VI die vorhandenen Blätter abfallen, oder es vertrocknen diese letzteren, was bei Anwendung der übrigen neutralen Lösungen sich meist ereignet. Weiden entwickeln darauf die in den Axillen vorhandenen Knospen zu neuen Blättern und treiben aus dem untersten Ende des Stammes über dem Spiegel der Flüssigkeit und spärlich auch wohl unterhalb desselben einige Wurzeln, mittelst deren der Zweig sich eine Zeit lang lebend erhält.

Setzt man abgeschnittene Zweige in destillirtes Wasser oder Flufswasser, so treiben manche Wasserwurzeln. Herr Wolf erhielt solche Wasserwurzeln auch bei jungen ein-

jährigen, aus dem Boden ausgegrabenen Eichen, während von mir gleichzeitig in die Salzlösungen gestellte keine Wurzeln trieben und bald abstarben.

Jedenfalls verträgt die Landpflanze den directen Eintritt jener Nährstofflösung in ihre Gefäfse nicht.

Sucht man nun auf, was die letzt angegebenen Versuchsreihen mit quellenden Samen, Pflanzen, die blofs in Lösungen einzelner Salze standen, und anderen, welchen vollständige Nährstofflösungen geboten wurden, Allgemeines ergeben haben, so ist zuerst zu berücksichtigen, dafs die dreierlei Objecte nicht commensurable Dinge sind: der Same lieferte Resultate über den Durchgang der Salze durch lebende Zellen bei Ausschlufs der Verdunstung; die beblätterten Pflanzen bei Hrn. Wolf's Versuchen arbeiteten in Lösungen, die sie nicht ernähren konnten, unter Mitwirkung der Verdunstung durch die Blätter. Die inneren Vorgänge sind bei diesen beiden Objecten gewifs andere, als bei meinen Versuchen mit vollständig ernährten und wachsenden Pflanzen.

Zieht man aber die einfachen chemischen Reactionen, welche die im Samen angehäuften Mineralsalze auf Salzlösungen, mit denen sie übergossen werden, mit zu Rath, wobei es sich ohne Weiteres erklärt, dafs die Lösungen von Kalksalzen Kalk in den Samen niederschlagen, was durch Austausch der Basen zwischen dem im Samen enthaltenen phosphorsauren Kali und dem in der Lösung vorhandenen Kalksalz allein erfolgen kann, so kehren gewisse Thätigkeiten bei allen drei Objecten wieder und diese werden wir ohne Bedenken allgemein dem lebenden Zellgewebe zuschreiben dürfen, gleichgültig, ob es speciell das der Samen, hungernder oder sich ernährender Pflanzen ist. Allgemein läfst sich vom lebenden Zellgewebe aussagen:

1) Die Lösungen aller in den oben aufgeführten sechs Nährstofflösungen enthaltenen Mineralsalze, ferner die der

ihnen entsprechenden Natron- und Ammoniaksalze können bei Concentrationen bis ungefähr 5 pro Mille mit dem lebenden Zellgewebe eine Zeit lang in Berührung bleiben, ohne der Lebensthätigkeit zu schaden.

2) Fast alle Lösungen dieser Salze von 5 pro Mille Salzgehalt zwingen das lebende Zellgewebe, mehr Salz aufzunehmen, als der Stoffwechsel an und für sich es fordert. Eben so verhält es sich in den bei Weitem meisten Fällen mit Lösungen von der Concentration 2,5 pro Mille und die von der ersteren zwingt das Zellgewebe in gleichen Zeiten doppelt so viel Salz aufzunehmen, als die letztere, deren Concentration halb so grofs ist.

3) Bei diesen Concentrationen bis gegen die von 1 pro Mille hin, übt das lebende Zellgewebe einen Widerstand gegen die Aufnahme der einzelnen Salze der Art, dafs in das Gewebe eine Lösung eintritt, die verdünnter ist, als die äufsere.

4) Gegen salpetersaures Ammoniak übt das lebende Zellgewebe den geringsten Widerstand aus, er ist bei Samen bis zur Concentration von 5 pro Mille = 0.

5) Bei Concentrationen unter 1 pro Mille schwindet jener Widerstand und aus Lösungen der meisten Mineralsalze von 0,5 pro Mille ungefähr vermag das lebende Zellgewebe mehr Salz im Verhältnifs zum Wasser aufzunehmen, als der ursprünglichen Concentration entspricht; auf Lösung bezogen, saugt das Zellgewebe jetzt eine concentrirtere Lösung auf.

III. *Die ernährenden Lösungen und der Boden.*

Unmittelbar nachdem v. Liebig die im Boden vorhandene Lösung und den porösen Boden bezüglich der Ernährung der Pflanze unterschieden hatte, stellte ich einen künstlichen Boden her, der die phosphorsauren Salze in unlöslicher,

die salpetersauren und schwefelsauren in löslicher Form enthielt.

Grob gepulverte Holzkohle wurde in eine verdünnte Lösung von phosphorsaurem Kali und darauf in eine Lösung von schwefelsaurer Talkerde und salpetersauren Kalk geworfen. In der letzteren blieb sie vier Wochen liegen, dann wurde das Kohlenpulver auf ein Tuch zum Abtrocknen gebracht und mit Wasser etwas ausgewaschen. In solchem Boden wuchs z. B. Kresse so gut wie im Garten. Ich habe die ersten Resultate (chem. Centralblatt 1861, S. 470) beschrieben. Später habe ich diese Versuche fortgesetzt. Die Kohle wurde mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen, dann in gläserne Flaschen und Cylinder, die unten eine Durchbohrung haben, gefüllt. In solchem Boden stehen seit längerer Zeit Thuja, Myrtus, Laurustinus, Citrus, Zea vollkommen gesund und vegetiren fort. Andere Gewächse, wie Klee, Raps, Runkelrübe, vegetiren darin auch, zeigen aber wesentliche Abweichungen von der Vegetation in Ackererde.

Ich habe vielfach bis 10 Kilogrm. gesunden Ackerboden mit destillirtem Wasser ausgewaschen und in den Auszügen niemals Phosphorsäure nachweisen können.

Fügt man zu solchen Auszügen Salzsäure, dunstet auf 50 CC. ein, bringt diesen Rest in die Platinschale, fügt etwas salpetersaures Uranoxyd hinzu und trocknet ein und glüht, so verbrennen alle organischen Stoffe ganz vollkommen.

Löst man den Rückstand in wenig salzsaurem Wasser, fügt dann so viel Ammoniak dazu, dafs alles Uranoxyd wieder gefällt wird und löst diefs bei Siedehitze in Essigsäure und läfst es 24 Stunden stehen, so scheidet sich, falls $^1/_4$ Milligrm. Phosphorsäure vorhanden, noch so viel phosphorsaures Uranoxyd aus, dafs es der Beobachtung nicht entgehen kann.

Bei Gräsern und Buchwaizen brachte ich kein einziges Exemplar fort, wenn ich absolut eisenfreie Lösungen anwandte, und in solchen liefs sich zu jeder Zeit ein aliquoter Theil der Phosphorsäure nachweisen, während eine rostgelbe Wurzel der Maispflanze diese Säure der Lösung ganz und gar zu entziehen vermag.

Ob das Eisenoxyd zu den unentbehrlichen Stoffen gehört, erscheint mir bei alledem noch zweifelhaft, denn Herr Wolf brachte Mais zu sehr ansehnlichen Entwickelungen und in diesem Sommer wiederum Erbsen bis zur Production von drei reifen Samen, bei allerdings nur einigen Grammen Erntegewicht, ohne dafs absichtlich Eisen hinzugesetzt wurde. Dabei waren sämmtliche Blätter vom schönsten Grün.

Die Schwierigkeit, sich davon zu überzeugen, ob bei diesen Versuchen nicht 1 bis 2 Milligrm. Eisen durch irgend ein Salz der Pflanze mit zugeführt worden waren, macht es unmöglich, die Frage, ob das Eisen zu den unentbehrlichen oder blofs förderlichen Stoffen gehört, für jetzt sicher zu beantworten. Merkwürdig ist jedenfalls, dafs die Asche der natürlichen Wasserpflanzen so reich an Eisen ist.

3) Das *phosphorsaure Eisenoxyd*, das mit obigen Lösungen zur Anwendung kam, kann nicht durch phosphorsaure Thonerde ersetzt werden.

4) *Eisenoxydulsalze* wirken schädlich, indessen oxydiren sie sich schnell zu unschädlichen Oxydsalzen.

5) *Phosphorsaures Manganoxydul* wirkt schädlich.

6) Die *Phosphorsäure* kann nicht durch Borsäure ersetzt werden. Substituirt man in den obigen Lösungen vollständig alle phosphorsauren Salze durch Borsäure, so sterben hineingesetzte Pflanzen sehr schnell.

7) Die *Kieselsäure* gehört nicht zu den Nährstoffen. Ich habe Mais mit kieselfreien Stämmen, Gerste, deren Asche

nur noch 3 pC. Kieselsäure, und in diesem Sommer selbst Hafer mit reifen Körnern gezogen, von welchem letzteren fünf Exemplare nicht 1 Milligrm. Kieselsäure enthielten.

8) Durch Blätter und Stamm wird kein Mineralsalz wesentlich ausgesondert und abgestofsen. Ich habe in diesem Sommer Mais in verschiedenen Perioden und Waizen nach der Blüthezeit eingeäschert, die Asche zum Rest der Lösung, in der diese Pflanzen cultivirt waren, hinzugebracht, und durch Analyse des mit Salzsäure eingetrockneten Salzgemisches die darin enthaltenen Mengen derjenigen Basen, die man leicht genau bestimmen kann, ermittelt. Man erhält so viel Kalk- und Talkerde wieder, wie in dem der Pflanze gebotenen Quantum der Nährstofflösung ursprünglich enthalten war.

V. *Anwendung der Nährstofflösungen in Verbindung mit fruchtbarer Erde.*

Im Laufe dieses Sommers habe ich die Lösung der eben genannten Mineralsalze im Grofsen bereiten und zum Begiefsen der Gartenpflanzen verwenden lassen. Der Erfolg war ganz und gar dem Resultate entsprechend, das man nach den Ergebnissen der Prüfung des Verhaltens dieser Lösung zur Ackererde erwarten mufste, und stellte sich ganz augenscheinlich bei der Behandlung eines Mistbeetes heraus, in welchem drei Exemplare Melonen gezogen wurden, während die Zwischenräume mit Portulak besäet waren.

Dieser letztere, dessen Wurzeln nur 4 bis 6 Zoll tief gehen, entwickelte sich so auffallend rasch und üppig, wie er hier niemals gesehen worden. Die Melonen mit ihren tiefen Wurzeln zeigten nicht im Mindesten eine bessere Entwickelung und ebenso verhielt es sich mit Küchengewächsen im

Garten. Offenbar wird die fertige Nährstofflösung durch die Berührung mit dem Boden wieder in zwei Theile zerlegt, die Phosphorsäure bleibt gleich in den obersten Erdschichten, während die übrigen Salze allein im Boden bis zum schädlichen Ueberflufs sich verbreiten. Dagegen kann man bei der Blumenzucht von solchen Lösungen nützlichen Gebrauch machen.

Die geringe Menge Erde eines Blumentopfes kann man mit einer solchen Lösung ganz und gar durchtränken. Bei Bereitung der hierzu bestimmten Lösung braucht man die oben angegebenen Verhältnisse nicht genau einzuhalten; folgende Vorschrift liefert eine brauchbare Flüssigkeit :

3 Pfd. Kalisalpeter,
1 Pfd. Bittersalz,
8 Pfd. salpetersaurer Kalk

werden in 24 Pfd. Flufswasser gelöst. In diese Lösung wirft man noch ein Viertelpfund Bakerguano oder gefällten phosphorsauren Kalk und läfst die Mischung einige Wochen stehen, bevor man sie anwendet.

Beim Gebrauch verdünnt man ein beliebiges Mafs dieses Vorrathes mit dem tausendfachen Wasser, so dafs man eine Flüssigkeit erhält, die ungefähr 0,5 pro Mille Salze gelöst enthält und begiefst damit die Erde vom Frühjahr an, sobald die Gewächse zu treiben anfangen, bis zu der Zeit, wo sie blühen. Später giebt man ihnen blofs Wasser.

Nicht bei jedem, aber bei vielen Gewächsen lohnt sich das Verfahren und Kunstgärtner können davon Nutzen ziehen, wenn sie mit einiger Umsicht Gebrauch davon machen.

Zum Schlufs sei es mir erlaubt, aus vorstehenden Daten einiges Allgemeinere abzuleiten, wie folgt :

1) Das ganze Gewebe einer Landpflanze von der Epidermis der Blätter an bis zur Spongiola der Wurzeln ist

mit kohlensäurehaltiger Luft erfüllt, deren Sauerstoffgehalt in allen Organen über der Wurzel dem der Atmosphäre ziemlich gleich kommt und in der Wurzel abnimmt, während hier der Kohlensäuregehalt zunimmt.

2) Alle Organe absorbiren Sauerstoff unter Kohlensäurebildung. Diese Kohlensäure geht Nachts unverändert nach Aufsen, Tags wird davon ein Theil durch die Blätter wieder zersetzt. Die von de Saussure ermittelte Thatsache, dafs grüne Pflanzentheile Tags Sauerstoff, Nachts Kohlensäure ausgeben, sowie die, dafs Wurzeln unter stetiger Sauerstoffaufnahme Kohlensäure bilden, mögen unbestritten bleiben, ein ganzer Organismus der vegetirenden Landpflanze aber zeigt andere Erscheinungen. Hier stellt sich die alternirende Ausscheidung von Sauerstoff und Kohlensäure allerdings bei der einen (Bohne) auch heraus und allgemein zeigt sich diese dem Wechsel von Tag und Nacht entsprechend, wenn die Landpflanze in einem beschränkten Luftquantum vegetirt, allein sehr kräftig arbeitende Landpflanzen (Mais) entwickeln Tag und Nacht Kohlensäure an der Wurzel, sobald die Blätter mit der freien kohlensäurehaltigen Luft der Atmosphäre in Berührung bleiben. Man begreift, dafs die letztere Pflanze aus einem Boden, aus dem die erstere ihren Bedarf an Mineralsalzen nicht mehr zu lösen vermag, noch ihre Nahrung sich zu schaffen fähig ist.

3) Es scheint wahrscheinlich, dafs die Kohlensäure am Allgemeinsten dem Pflanzenreiche zur Auflösung der Minerale aufserhalb der Wurzel dient. Diese Ansicht ist schon einmal (von Pollaci, siehe Jahresbericht f. 1858, S. 500) ausgesprochen, indessen glaube ich nicht, dafs sie bereits hinlänglich begründet worden sei. Die blofse Nachweisung, dafs Kohlensäure aus der Wurzel austritt, reicht dazu nicht aus, weil jedes Organ der Pflanze zu Zeiten Kohlensäure ent-

wickeln und aufserdem jeder sich zersetzende Bestandtheil derselben in Kohlensäure und andere Verbindungen zerfallen kann. Wenn aber die oben angegebenen Versuche zeigen, dafs Pflanzen im ganzen Lauf ihrer Entwickelung und mit dem zunehmenden Wachsthum gröfsere Mengen Kohlensäure regelmäfsig aus der Wurzel ausscheiden und dadurch das die Wurzeln umgebende Medium chemisch wesentlich verändern, so bleibt wohl kein Zweifel mehr darüber, dafs dieselben Pflanzen, deren Wurzeln beim Versuch in Lösungen standen und bis über 150 CC. Kohlensäure in 24 Stunden aus letzteren ausgaben, auch für den Fall, dafs sie im Boden ständen, den letzteren durch ein so beträchtliches Quantum Säure in Angriff nehmen würden.

4) Man wird bei alledem zugeben müssen, dafs in speciellen Fällen auch die im Pflanzenreich sehr verbreiteten organischen nicht flüchtigen Säuren die Wirkung der Kohlensäure unterstützen dürften, und damit auf den von v. Liebig ausgesprochenen Satz, *die Landpflanze greife mittelst saurer Wurzelausscheidungen den Boden an*, zurückkommen.

5) Es ist dabei indessen nicht zu übersehen, dafs Gräser aufser Kohlensäure und geringen Mengen organischer Materie noch wesentlich mehrfach-kohlensaure Kalk- und Talkerde und bei kalireicher Ernährung auch geringe Mengen Kali aus der Wurzel wieder ausscheiden, während von den Mineralsäuren Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure Nichts zurückkommt. Man mufs es für möglich halten, dafs auch diese rückläufigen Basen auf die nächste Umgebung der Wurzeln einen Einflufs ausüben, der Art, dafs alternirend, wenn die ausgesonderte Kohlensäure entfernt ist, auch jene Basen irgend eine chemische Wirkung auf den die Wurzeln berührenden Boden äufsern.

6) Was die Art und Weise anbetrifft, wie die löslich gemachten Mineralstoffe gegen die Wurzelausscheidungen ausgetauscht werden, so herrscht darüber noch völliges Dunkel. Gewifs ist nur so viel, dafs die rein physikalische Endosmose und durch Concentrationsdifferenzen bedingte Diffusion keineswegs zur Erklärung dieser Vorgänge ausreicht. Die Thatsachen, welche ich oben als Ergebnisse der Versuche über das Verhalten des Zellgewebes zu Lösungen verschiedener Concentrationen angegeben habe, ferner die, dafs die zartesten Wurzeln in aufsen neutralen bis schwach alkalischen Lösungen ihren sauren Saft bewahren, dafs eigenthümliche Widerstände sich nachweisen lassen, welche lösliche Salze beim Eintritt in das Gewebe mehr oder weniger zurückhalten und wenn sie einmal aufgenommen sind in destillirtes Wasser wieder auszutreten ganz und gar hindern, alles diefs sind Erscheinungen, welche darauf hinweisen, dafs jene rein physikalischen Vorgänge durch andere noch unbekannte weit genug modificirt werden.

Vegetationsversuche mit Kartoffeln *).

Die Aufgabe in diesen Versuchen war die Untersuchung des Wachsthumsverhältnisses einer Pflanze, welche, wie die Kartoffelpflanze, Alkalien und alkalische Erden in überwiegend grofser Menge zu ihrer Entwickelung bedarf, in Bodensorten von ungleichem Gehalt an diesen Nährstoffen.

---

*) Aus der 8. Auflage von Liebig's Chemie in Anwendung auf Landwirthschaft.

Die Versuche wurden von Herrn Professor Dr. Nägeli und Dr. Zöller in dem botanischen Garten zu München 1863 ausgeführt, in ganz ähnlicher Weise, wie die Bd. CXXI dieser Annalen S. 339 beschriebenen Bohnenversuche, in drei Kästen, die mit gröblich gemahlenem Torf angefüllt und im freien Lande eingegraben waren; jeder Kasten hatte $1^1/_2$ Meter Länge, 1,2 Meter Breite und 0,45 Meter Tiefe und fafste 720 Liter Torf, welche 238 Kilogrm. = 476 Zollpfund wogen; zwei von diesen Kästen (II und III) wurden gedüngt, der dritte (I) enthielt rohen Torf. Dem Torf in dem Kasten II wurden zugesetzt 863 Grm. *phosphorsaures Ammoniak*, 383 Grm. *schwefelsaures Ammoniak* und 378 Grm. *kohlensaures Ammoniak.*

Dem Torf in dem Kasten III wurden zugesetzt 600 Grm. *phosphorsaures Natron*, 250 Grm. *phosphorsaures Kali*, 790 Grm. *kohlensaures Kali*, 500 Grm. *Gyps.*

Diese Düngmittel wurden auf das Sorgfältigste und Innigste mit dem Torfe gemischt und das Verhältnifs derselben war so gewählt, dafs der Torf etwa halb damit gesättigt war; man konnte demnach sicher sein, dafs keine bemerkliche Menge davon beim Begiefsen mit Wasser aufgelöst und in eine solche Tiefe geführt werden würde, wo sie für die Wurzeln der Kartoffelpflanze nicht mehr erreichbar sind.

In jeden Kasten wurden am 9. Mai neun Knollen acht Zoll tief gepflanzt; die Knollen hatten fast das gleiche Gewicht, durchschnittlich wog eine Knolle 36,8 Grm., die neun Knollen in jedem der drei Kästen mithin 331 Grm. Der Torf war nicht von Schleifsheim, wie der zu den früheren Bohnenversuchen diente, sondern von dem Hochmoor zu Haspelmoor bei Rosenheim, und damit angestellte Culturversuche zeigten, dafs Gerste darin vortrefflich fortkam; jedes Korn trieb drei bis vier Schöfslinge, welche volle Aehren brachten und eine Ernte lieferten, wie ein ganz guter Gerstenboden. Die

chemische Zusammensetzung der Asche dieses Torfs liefert hierüber hinlänglichen Aufschlufs *).

Der Torf hinterliefs nach dem Einäschern 10,59 pC. Asche und jeder Kasten enthielt demnach im Torf 25,2 Kilogrm. oder 50,4 Zollpfund Aschenbestandtheile.

Der Torf in den drei Kästen enthielt demnach folgende Bestandtheile, in tausend Theilen der Torfmenge ausgedrückt.

Kasten I mit rohem Torf		1000 Theile Torf : Kasten II enthält die Bestandtheile des Kastens I	Kasten III wie Kasten I	
Phosphorsäure	2,20	+ 1,96	+ 0,93	Phosphorsäure
Kali	1,10		+ 2,83	Kali
Natron	0,23		+ 0,44	Natron
Kalk	11,08		+ 0,68	Kalk
Chlor	0,39			
Kieselsäure	22,45			
Schwefelsäure	1,21	+ 0,98	+ 0,98	Schwefelsäure
Magnesia	0,95			
Eisenoxyd, Thonerde	26,40			
Stickstoff	24,60			
Ammoniak		+ 1,83		

*) 100 Theile lufttrockener Torf enthalten :

Wasser	17,26	
Verbrennliche Bestandtheile	72,15	
Stickstoff		2,46
Asche	10,59	
	100,00	

100 Theile Torfasche bestanden aus :

Natron	2,22
Kali	1,04
Magnesia	0,90
Kalk	10,45
Eisenoxyd, Thonerde	21,23
Chlor	0,37
Phosphorsäure	2,07
Schwefelsäure	1,14
Kieselsäure	21,18
Sand, Thon, Kohlensäure u. s. w.	41,40
	100,00.

Die Entwickelung der Kartoffelpflanzen war in den drei Kästen sehr ungleich.

In dem Kasten mit rohem Torf und dem Kasten III, welcher kein Ammoniak empfangen hatte, waren die Keime aufserhalb des Bodens am 10. Juni sichtbar; in dem Kasten II zeigten sie sich erst fünf Tage später.

In dem Kasten III eilte die Vegetation der einzelnen Pflanzen den in den beiden andern weit voraus; im Anfange Juli übertrafen sie die andern in der Stärke und Höhe der Stengel beinahe um das Doppelte; gegen das Ende der Vegetationszeit erschien das Kraut der Kartoffeln in dem Kasten II (mit Ammoniak gedüngt) ebenso üppig als in dem Kasten III. Die Farbe der Blätter und Stengel der Pflanzen in dem Kasten III war heller, mehr gelblich-grün, als die in den beiden andern.

Am 3. Juli wurden die Stöcke gehäufelt, am 9. August erschienen Blüthenknospen an den Pflanzen im Kasten II, im Kasten III vier Tage später.

Gegen Ende September fingen die Stengel an welk zu werden und am 3. October wurden die Stöcke ausgenommen; die Knollen und das Kraut gewogen lieferten folgende Erträge :

Knollen.

	Kasten I roher Torf	Kasten II mit Ammoniak (siehe oben)	Kasten III ohne Ammoniak (siehe oben)
in Grm.	2520	3062	7201 Grm.
Verhältnifs	100	121	285 „
Gewicht der Saat-Kartoffeln = 1	7,6	9,7	21,7 „

Kraut.

	I	II	III
in Grm.	1837	3535	2870 Grm.
Verhältnifs	100	192	156 „

Auf eine Hectare oder 10000 Quadratmeter berechnet, würde die Ernte an Knollen betragen :

Ertrag pr. Hectare.

	I	II	III
Kilogrm.	14000	17011	40006 Kilogrm.

Die Beschaffenheit des Bodens in dem Kasten III war demnach so günstig, dafs sie die des besten Ackerlandes weit übertraf, da auf einem solchen, nach gewöhnlichen Angaben, der Maximalertrag 450 Zollcentner nur selten übersteigt.

Wenn man die Erträge an Kraut und Knollen im trockenen Zustande berechnet, so ergeben sich etwas veränderte Verhältnisse. Nach der Bestimmung des Wassergehaltes wurden geerntet :

	Kraut.		*Knollen*	
	Feste Substanz Grm.	Wasser Grm.	Feste Substanz Grm.	Wasser Grm.
I	462,36	1374,64	386,27	2133,43
II	716,22	2818,78	696,30	2365,70
III	672,85	2197,15	1427,24	5773,76

in Procenten :

	Feste Substanz	Wasser	Feste Substanz	Wasser
I	25,17	74,83	15,34	84,66
II	20,53	79,42	22,74	77,26
III	23,45	76,55	19,82	80,18

Aus diesen Zahlen scheint sich ein einfaches Gesetz zu ergeben, was fortgesetzte Versuche feststellen müssen, in Beziehung auf den Gehalt an Wasser und trockener vegetabilischer Substanz in den Blättern und Knollen der Kartoffelpflanze; zwischen beiden findet das umgekehrte Verhältnifs statt; dem an Trockensubstanz reicheren Kraut der Pflanzen des Kastens I und III entsprechen an Wasser reichere Knollen, und die Pflanzen des Kastens II, deren Kraut reicher an

Wasser war, lieferten an vegetabilischer Substanz reichere Knollen.

Es ist erwähnt worden, dafs unser Torf ungedüngt einen guten Gerstenboden (wenigstens für eine Ernte) darstellt, und das Wachsthumverhältnifs der Kartoffelpflanze und die Ernte an Knollen beweist, dafs er auch für diese fruchtbar genannt werden kann, da er zwei Drittel des Ertrags geliefert hat, welcher von einem Boden der besten Beschaffenheit in gewöhnlicher Cultur erhalten wird.

Diese Thatsachen lehren mithin, dafs in diesem Torf die Nahrungsstoffe für die Gersten- und Kartoffelpflanze in ausreichender Menge und in einem solchen Zustande vertheilt enthalten waren, dafs sie genügten, um den darauf wachsenden Gerstenpflanzen eine volle und der Kartoffelpflanze eine mäfsige Entwickelung zu gestatten.

Die von den beiden Pflanzen aufgenommenen Nährstoffe waren aber in dem Torfe nicht gleichmäfsig, sondern ungleichmäfsig vertheilt, und es erklärt sich zunächst daraus die Wirkung, welche das dem Torfe des Kastens II zugesetzte Ammoniak, die Phosphorsäure und die Schwefelsäure auf die Steigerung des Ertrages an Knollen und Kraut ausübte.

Um diesen Einflufs zu beurtheilen, mufs man eine gewöhnliche Ackererde ins Auge fassen, in welcher die Nährstoffe der Gewächse stets ungleich verbreitet und vertheilt sind; diefs will sagen, dafs an gewissen Orten in diesem Boden sich Phosphorsäuretheilchen, Kali-, Kalk-, Magnesia-, Kieselerdetheilchen u. s. w. in nächster Nähe und in einem solchen Verhältnisse vorfinden, dafs die Wurzelfaser einer Pflanze, die darauf wächst, wenn sie an diesen Ort hinkommt, von allen diesen Nährstoffen ein für ihren Bedarf entsprechendes Verhältnifs aufnehmen kann; an vielen anderen Stellen

in demselben Boden sind aber nicht alle diese Nährstoffe beisammen oder in nächster Nähe, sondern an gewissen Orten ist phosphorsaurer Kalk nicht begleitet von Kali, Bittererde oder Kieselsäure, an wieder anderen sind Alkalien, alkalische Erden und Kieselsäure, aber es fehlt an diesen an Phosphorsäure. Man versteht, dafs auf einem solchen Boden eine Erhöhung der Erträge unter Umständen statt haben mufs, durch Zufuhr von Düngmitteln von ganz entgegengesetzter Natur; wird derselbe z. B. mit Holzasche gedüngt, so empfangen viele Stellen einen Ueberschufs an Kali, der als solcher wirkungslos ist, an andern Stellen aber ergänzt das zugeführte Kali den Mangel an vorhandenem und es werden an diesen Phosphorsäure und andere Nährstoffe wirksam gemacht, die es ohne Kali nicht waren. Die Folge hiervon ist ein Steigen des Ertrags. Dasselbe gilt von einer Düngung mit Phosphaten; an Orten, wo Phosphorsäure im Boden in genügender Menge vorhanden ist, bleibt die zugeführte natürlich unwirksam, aber da, wo bei Gegenwart aller anderen Nährstoffe die Phosphorsäure fehlt, macht die zugeführte Phosphorsäure diese anderen Nährstoffe wirksam, d. h. es erfolgt auch bei der Düngung mit Phosphaten ein Steigen des Ernteertrags.

In einem Boden von *ganz gleichförmiger Mischung*, der aber in der Natur nicht existirt, wenn die Düngung mit Phosphorsäure den Ertrag erhöht, ist es nicht möglich, dafs die Alkalien oder alkalische Erden eine ähnliche Wirkung äufsern können, weil die günstige Wirkung der Phosphorsäure alsdann auf dem Vorhandensein eines Ueberschusses von anderen Nährstoffen *an allen Orten* im Boden beruht, welcher wirkungslos war und durch Vermehrung der Phosphorsäure wirksam wurde; die Vermehrung von wirkungslosen Nährstoffen in einem solchen Felde kann natürlich den Ertrag nicht steigen machen.

Unser Torfboden enthielt in jedem Kasten im Ganzen 277 Grm. Kali, von welcher eine volle Gerstenernte 9 Grm. (also 1/30) einer Fläche von 1,8 Quadratmeter (der Oberfläche unserer Kästen) entzieht; diese Quantität Kali reicht nahe hin, um 2/3 einer vollen Kartoffelernte im Kraut und Knollen das erforderliche Kali zu liefern. An Phosphorsäure war doppelt so viel wie das Kali betrug im Torfe vorhanden, aber ungleich vertheilt, denn durch Vermehrung der Phosphorsäure stieg der Knollenertrag um 21 pC., der Krautertrag um 92 pC. des Ernteertrags vom rohen Torf.

Der Torfboden enthielt zehnmal so viel Kalk und beinahe eben so viel Bittererde als Kali. Das Kartoffelkraut ist reich an Kalk und Bittererde und arm an Kali, denn es enthält in 100 Gewichtstheilen Asche 60 Gewichtstheile alkalische Erden und nur 4 Gewichtstheile Kali, die Knollen hingegen sind sehr reich an Kali und arm an alkalischen Erden, ihre Asche enthält nahe an 86 pC. Alkalien und lösliche Alkalisalze und nur 14 pC. alkalische Erden.

In den im rohen Torfe gewachsenen Kartoffelpflanzen verhielt sich das Erntegewicht der Knollen zum Kraut wie:

	Knollen		Kraut
Kasten I	10	:	7,2
In dem mit Phosphorsäure und Ammoniaksalzen II wie	10	:	11.

In dem letzteren wurden 542 Grm. Knollen und 1698 Grm. Kraut *mehr* geerntet, als im rohen Torf. Diefs giebt als Verhältnifs im Mehrertrag:

	Knollen		Kraut
Kasten II	10	:	31.

Die Düngung mit Phosphorsäure und Ammoniaksalzen hatte unzweifelhaft gewisse Mengen Kalk, Bittererde und Kali wirksam gemacht, die es vorher nicht waren; der Mangel an Kali hinderte aber eine gleichmäfsige Entwickelung

von Knollen, der *Ueberschufs an Kalk und Bittererde begünstigte die Krautbildung.* Es erklärt sich hieraus die enorme Vermehrung des Krautertrages und die geringe Zunahme an Knollen durch die Düngung. Ganz anders verlief die Vegetation der Kartoffelpflanze in dem Kasten III, in welchem der Torf mit Alkalien, Kalk und Phosphorsäure gedüngt, die Menge des Kali's vermehrt und das Ammoniak vollkommen ausgeschlossen worden war. Obwohl der Torf nur halb so viel Phosphorsäure empfangen hatte als im Kasten II, so brachte das zugefügte Kali, dessen Menge nur $^{3}/_{10}$ pC. der Bodenmasse ausmachte, dennoch ein gänzlich verändertes Verhältnifs in den Erträgen an Knollen und Kraut hervor.

Zieht man von der Ernte des Kastens III den vom rohen Torf gewonnenen Ertrag ab, so wurden im ersteren mehr geerntet

1038 Grm. Kraut und 4681 Grm. Knollen.

Das Verhältnifs zwischen Knollen und Kraut war

	Knollen		Kraut
im ganzen Ertrag	10	:	4
im Mehrertrag	10	:	2.

Diese Thatsachen, sowie die früher erwähnten Bohnenversuche scheinen mir in Beziehung auf die Vegetationsverhältnisse unserer Culturpflanzen, ihre gleichmäfsige oder ungleichmäfsige Entwickelung lehrreich zu sein und einem künftigen Verständnifs den Weg zu bahnen.

Alle bis jetzt in dieser Richtung über die Wirkung einzelner Nährstoffe angestellten Versuche sind dadurch ziemlich erfolglos geblieben, weil sie auf Bodensorten von unbekannter Zusammensetzung angestellt wurden, was die Beurtheilung des Antheils, den die im Boden vorhandenen Nährstoffe an den Ergebnissen hatten, sehr erschwerte und oft unmöglich machte.

Ich glaube, dafs man nur durch Vegetationsversuche mit verschiedenen Culturpflanzen in *Bodensorten von bekanntem Gehalte* sich eine genaue Kenntnifs über die Wirkung wird verschaffen können, welche die Verminderung oder Vermehrung, der Mangel oder Ueberflufs an einzelnen Nährstoffen im Boden auf dessen Erträge im Ganzen und auf die Richtung der vegetativen Thätigkeit des Stroh- und Korn- oder des Kraut- und Knollen- und Rübenertrages ausüben, und es ist selbstverständlich, dafs wenn man diesen Einflufs genau kennt, der Landwirth dadurch in den Stand gesetzt wird, aus den Erträgen eines Feldes, dem relativen Verhältnisse an geerntetem Korn und Stroh, Kraut und Wurzeln die Beschaffenheit eines Bodens richtiger zu beurtheilen, als diefs bisher möglich gewesen ist; damit mufs es ihm dann erleichtert werden, die richtigen Düngmittel zu wählen, um seine Erträge in der ihm vortheilhaftesten Richtung zu steigern.

Die gewonnenen Thatsachen stellen, wie ich glaube, fest, dafs das Ammoniak als Bestandtheil eines Düngers für Kartoffeln in Ackererde von gewöhnlichem Stickstoffgehalte, ohne die Ernte zu beeinträchtigen, ausgeschlossen werden kann, dafs in einem kalireichen Boden die Zufuhr von Phosphaten, und in einem kaliarmen, welcher eine hinlängliche Menge von Phosphorsäure enthält, die Zufuhr von Holzasche unbedingt nothwendig ist, um eine Steigerung des Knollenertrages zu erzielen.

Die Theorie setzt zwar diese Bedingungen in dem gegebenen Fall voraus, und zur Feststellung des Grundsatzes, dafs alle Nährstoffe der Kartoffelpflanze in dem richtigen Verhältnisse und hinlänglichen Menge im Boden zugegen sein müssen, um eine Maximalernte hervorzubringen, wären diese Versuche nicht nöthig gewesen; was ihren Werth ausmacht, ist, dafs man damit einen bestimmten Begriff über

die Gröfse des Einflusses gewonnen hat, welchen der Mangel oder Ueberflufs an einem Nährstoff auf die Richtung der vegetativen Thätigkeit auszuüben vermag, so wie sich denn ebenfalls durch die Theorie nicht voraussehen liefs, dafs unter den günstigsten Verhältnissen der Ertrag eines Feldes an Kartoffelknollen weit über den Maximalertrag hinaus gesteigert werden kann, den man bis jetzt auf den besten Feldern erzielt hat, *ohne Anwendung von Ammoniak*, des Hauptbestandtheiles des thierischen Düngers.

Das Merkwürdigste in diesen Versuchen ist aber unzweifelhaft die Thatsache, welche schon 6 Wochen nach der Ernte sich bemerklich machte, dafs nämlich die im rohen Torf (Kasten I), ferner die in mit Phosphorsäure und Ammoniak gedüngtem Torf (Kasten II) gewachsenen Kartoffeln zu $^2/_3$ faul geworden waren, während die im Kasten III keine Spur von Krankheit zeigten. Diefs ist eine Erfahrung, welche sicherlich geeignet ist, über die Ursache der Kartoffelkrankheit das hellste Licht zu verbreiten, denn *in diesen Versuchen waren alle anderen Verhältnisse identisch, nur in der Bodenbeschaffenheit, in dem Gehalte an Nährstoffen war ein Unterschied.*

Ueber die Reductionsproducte der Nitroanisylsäure;

von *P. Alexeyeff.*

Bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf organische Verbindungen entsteht in der Mehrzahl der Fälle, in welchen Einwirkung stattfindet, eine directe Addition von Wasserstoff.

Die Untersuchungen des Herrn Professor Strecker haben es bewiesen, dafs die Nitroverbindungen, und namentlich die Nitrobenzoësäure, sich auf eine andere Weise zu diesem Körper verhalten.

Einige Analogie der Benzoë- und Anisylsäure liefs es hoffen, dafs aus der Nitroanisylsäure Verbindungen gewonnen werden könnten, entsprechend denen, die Prof. Strecker aus Nitrobenzoësäure dargestellt hat. Zu folgenden Resultaten bin ich bei meinen Arbeiten im Laboratorium des Herrn Prof. Strecker in Tübingen gelangt.

Die Anisylsäure erhielt ich aus dem Anisöl nach der Methode von Zervas *). Da es zu meinen Zwecken mir sehr von Wichtigkeit war, die Nitroanisylsäure ohne Beimischung von Nitroanisol und Chrysanisylsäure zu haben, so halte ich nachstehende Methode der Darstellung für die beste. Wenn man allmälig Anisylsäure zu schwach erwärmter rauchender Salpetersäure zusetzt, so löst sich die Anisylsäure darin vollständig auf. Wenn man hierauf Wasser hinzusetzt, scheidet sich die Nitrosäure ab; alsdann löst man sie in Ammoniak, um sie von einer geringen Beimischung des dabei entstehenden Nitroanisols zu befreien, und fällt sie zuletzt durch Salpetersäure. Eine Analyse ihres Barytsalzes gab 25,7 pC. Baryum, anstatt 25,9 pC., wie es die Rechnung verlangt.

Wird Nitroanisylsäure mit Wasser in einem Kolben zusammengebracht und Natriumamalgam allmälig hinzugesetzt, so löst sich die Säure sehr rasch darin auf, wobei fast gar kein Wasserstoffgas sich entwickelt, die Flüssigkeit aber sich bedeutend erwärmt. Und wenn die zu dieser Reaction verwendete Säure rein gewesen ist, so ist die Lösung gelb ge-

*) Diese Annalen CIII, 338.

färbt. Hierauf filtrirt man die Lösung ab und fällt sie durch Salzsäure. Dabei wird ein amorpher, mehr oder weniger dunkel gefärbter Niederschlag gewonnen, welches von der relativen Reinheit der Nitroanisylsäure abhängt. Wenn sie eine Beimischung von Nitroanisol und Chrysanisylsäure enthalten hat, so erscheint der Niederschlag so wie auch die Flüssigkeit selbst stark gefärbt. Behandelt man den vermittelst der Salzsäure gewonnenen Niederschlag zuerst mit kochendem Wasser, alsdann mit Alkohol, löst den Rückstand dann in Ammoniak auf und scheidet ihn durch Salzsäure aus, so erhält man einen amorphen, orange-gefärbten Niederschlag, der weder im Wasser noch im Alkohol oder Aether löslich ist und in ammoniakalischer Lösung Silbersalze aus ihren Lösungen nicht reducirt. Getrocknet bei 120° ergab die Analyse Folgendes :

I. 0,273 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,5858 Kohlensäure und 0,1145 Wasser.

II. 0,2518 Grm. gaben 18 CC. feuchten Stickstoff bei 742mm Barometer und t = 9° C.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_8	58,2	58,5	—
H_7	4,2	4,6	—
N	8,4	—	8,3
O_3	—	—	—

Die Analyse stimmt mit der Formel $C_8H_7NO_3$ überein, d. h. die Einwirkung des Natriumamalgams besteht hier einfach darin, dafs der Sauerstoff direct aus der Gruppe NO_2 der Nitrosäure austritt.

Beim Trocknen bei etwas erhöhter Temperatur besitzt wahrscheinlich diese Verbindung die Eigenschaft, zuerst $^1/_4H_2O$ und alsdann $^1/_2H_2O$ zu verlieren :

0,2695 Grm. getrocknet bei 130 bis 140° gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6013 Kohlensäure und 0,1025 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	61,5	60,8
H	3,8	4,2

für die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_5 = 2(C_8H_7NO_3) - H_2O$.

0,2562 Grm. getrocknet bei 130 bis 140° gaben 0,5642 Kohlensäure und 0,102 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	59,8	60,0
H	4,0	4,4

für die Formel $C_{32}H_{26}N_4O_{11} = 4(C_8H_7NO_3) - H_2O$.

Eine concentrirte Lösung dieser Säure in Ammoniak giebt mit Chlorbaryum beim Kochen das Barytsalz als einen rothen krystallinischen Niederschlag. Bei Anwendung einer weniger concentrirten Lösung und wenn man die Flüssigkeit eine Zeitlang stehen läfst, werden ausgezeichnet schöne gelbe Krystalle erhalten, welche bei 100° getrocknet sich gleichfalls roth färben. Der ganze Unterschied beider Salze beruht wohl lediglich in dem Krystallisationswasser. Die Analyse ergab :

Getrocknet bei 100°

I. 0,1663 Grm. gaben 0,0768 schwefelsauren Baryt oder 27,1 pC. Baryum.

II. 0,1693 Grm. gaben 0,0793 schwefelsauren Baryt oder 27,1 pC. Baryum.

Berechnet für die Formel $C_8H_6BaNO_3 + H_2O$: Baryum 27,3 pC.

Getrocknet bei 120° :

I. 0,1994 Grm. gaben 0,2935 Kohlensäure und 0,0515 Wasser.

II. 0,248 Grm. gaben 0,3575 Kohlensäure und 0,0710 Wasser.

III. 0,13 Grm. gaben 0,0644 schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden		
C	39,7	40,1	39,3	—
H	2,8	2,8	3,1	—
Ba	28,3	—	—	28,4

berechnet für die Formel $2(C_8H_6BaNO_3) + H_2O$.

Folglich ist die Formel des Productes, welches bei Reduction der Nitroanisylsäure gewonnen wird, $\text{G}_8H_7N\Theta_3$ und nicht $\text{G}_{16}H_{14}N_2O_7$, welche irrthümlich von mir in meiner vorläufigen Notiz *) in Folge einer Analyse des Barytsalzes angegeben worden ist.

Während ich mir die weitere Untersuchung dieser Verbindung vorbehalte, mufs ich noch hier schliefslich bemerken, dafs das Natriumamalgam, wie es scheint, auf den Nitroanisylsäureäther in der sauren Lösung gar keinen Einflufs ausübt. Bei der Einwirkung des Natriumamalgams mit Salmiak auf den Aether werden aber röthliche Krystalle gewonnen, welche jedoch nicht weiter von mir untersucht wurden.

Ueber einen dem Benzil isomeren Körper;

von *Demselben.*

Wie bekannt hat Kolbe **) nachgewiesen, dafs, indem man Natrium im Phenol im Kohlensäurestrome sich auflösen läfst, Salicylsäure gewonnen werden kann. Weil derlei Reactionen in einem hohen Grade interessant sind, so habe ich, in der Hoffnung eine Säure von der Zusammensetzung $\text{G}_8H_6\Theta_3$, welche der Cumarsäure isomer wäre, zu gewinnen, Natrium in blausäurefreiem Bittermandelöl im Kohlensäurestrome aufgelöst.

---

*) Compt. rend. LV, 473.

**) Diese Annalen CXIII, 125.

Inzwischen hat das Experiment meine Erwartungen nicht bestätigt. Weil aber die bei dieser Reaction entstehenden Producte nicht jedes Interesse baar sind, so nehme ich mir die Freiheit, Folgendes zu veröffentlichen.

Um eine zu heftige Einwirkung des Natriums auf Bittermandelöl möglichst zu umgehen, habe ich Natriumamalgam zu meinen Versuchen angewendet. Erhitzt man in einem Wasserbade reines wasserfreies Bittermandelöl mit Natriumamalgam während zweier Tage, wobei man ununterbrochen Kohlensäure durch die Mischung leitet, so gewinnt man eine gelatinöse Masse. Wird letztere mit wasserhaltigem Aether behandelt, so erhält man einen ölartigen Stoff in der Lösung und ein Natriumsalz der Säure als Rückstand.

Diesen Rückstand löst man in Wasser auf, concentrirt darauf die Lösung und fällt die organische Säure durch Salpetersäure. Sie sublimirt schon bei 100° und hat im Ganzen mit der Benzoësäure viel Aehnlichkeit. Aus einer Analyse ihres Silbersalzes ergiebt sich Folgendes :

0,4327 Grm. gaben beim Glühen 0,2075 Grm. Silber; dieses entspricht 47,9 pC., das benzoësaure Silber enthält 47,1 pC. Silber.

Bei dem Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man eine ölartige gelbe Flüssigkeit, welche sich an der Luft nicht verändert. Bei Behandlung mit saurem schwefligsaurem Natron giebt sie keine krystallinische Verbindung; sie wird nur schwer durch Salpetersäure oxydirt; beim Kochen mit Aetzkali giebt sie nicht die characteristische Färbung des Benzils. Die dabei entstehende Säure besitzt ganz das Aussehen der Benzoësäure und sublimirt schon bei 100°.

Die ölartige Flüssigkeit über Chlorcalcium getrocknet und alsdann abdestillirt siedet bei einer Temperatur von ungefähr 314°. Das specifische Gewicht bei 10° beträgt 1,104 (annähernd). Die Analysen der Flüssigkeit gaben Folgendes :

I. 0,271 Grm. der Verbindung gaben 0,789 Kohlensäure und 0,1275 Wasser.

II. 0,3555 Grm. der Verbindung gaben 1,0412 Kohlensäure und 0,171 Wasser.

III. 0,2745 Grm. der Verbindung gaben 0,8035 Kohlensäure und 0,1245 Wasser.

Berechnet				Gefunden		
				I.	II.	III.
C_7	79,3	C_{14}	80,0	79,4	79,8	79,8
H_6	5,7	H_{10}	4,8	5,2	5,3	5,0
O	15,0	O_2	—	—	—	—
	100,0.					

Also wäre mit einiger Wahrscheinlichkeit ihre Formel zu $C_{14}H_{10}O_2$ anzunehmen. Bei meinen weiteren Untersuchungen werde ich bemüht sein, ihr Molecül, so wie auch ihre Beziehungen zu dem Benzil und der durch Olewinsky bei Einwirkung des Benzoylchlorids auf Natriumbenzilaldehydat gewonnenen Verbindung *) zu definiren. Diese letztere Verbindung ist noch sehr wenig untersucht worden und die Analysen stimmen nicht ganz vollständig gut überein (I. C 77,9, H 5,8; II. C 79,4, H 5,3; statt C 80,0, H 4,7).

Es ist höchst auffallend, dafs bei dieser Reaction eine Verbindung entsteht, welche weniger Wasserstoff enthält, als die ursprünglich angewandte Verbindung. Wie es scheint nimmt hier die Kohlensäure keinen Antheil an der Reaction. Folgende Gleichung mag vielleicht im Stande sein, in einem gewissen Grade die Entstehung dieser Verbindung zu erklären :

$$3\,(C_7H_6O) + Na = C_{21}H_{18}NaO_3 + 5\,H$$

$$C_{21}H_{18}NaO_3 + H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + C_7H_5NaO_2.$$

*) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. IV, 625.

der Zersetzung der schwefligen Säure zu der Zersetzung des Glases in keiner Beziehung steht, sondern eben der Reaction zwischen Schwefel und Wasser zugeschrieben werden mufs. Wendet man anstatt einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure eine alkoholische an, so erfolgt keine Ausscheidung von Schwefel und eben so wenig ist Schwefelsäure nachzuweisen. Dafs aber trotzdem eine Zersetzung stattgefunden, geht daraus hervor, dafs beim Zusatz von Wasser zu der Flüssigkeit Schwefel abgeschieden wird und dafs, wenn man dieselbe mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, man Krystalle erhält, wahrscheinlich von ätherschwefelsaurem Baryt. Doch war die erhaltene Menge zu gering, um sie zu untersuchen.

Der Druck scheint bei dieser Zersetzung der schwefligen Säure doch eine Rolle zu spielen. Wenigstens erhielt ich keine Schwefelsäure und Schwefel, wenn ich Wasserdampf mit schwefliger Säure durch ein stark erhitztes, zuletzt bis zur Rothgluth gebrachtes Rohr streichen liefs.

Versuche, die ich anstellte, um zu untersuchen, ob auch die selenige Säure in Selen und Selensäure zersetzt wurde, lieferten negative Resultate.

Nachdem ich die angeführten Versuche bereits vollständig zu Ende geführt hatte, fand ich, dafs die Zersetzung der schwefligen Säure unter hohem Druck und hoher Temperatur schon 1777 von Priestley beobachtet war. Berthollet*) und auch Bergmann**) erwähnen dieser Versuche, während wieder Fourcroy und Vauquelin***) die Zersetzbarkeit der schwefligen Säure läugnen. Wahrscheinlich experimentirten sie bei zu niedriger Temperatur, obwohl sie

---

*) Mémoires de l'Academie 1782, p. 599.

**) Opuscula phys. et chym. Vol. III, p. 343.

***) Annales de chimie XXIV, p. 234.

hinzufügen, dafs dieselbe höher als 100⁰ gewesen sei. Auch diese beiden Chemiker erhielten keine Resultate, als sie schweflige Säure und Wasser durch eine glühende Röhre leiteten. Wahrscheinlich sind ihre mifslungenen Versuche Schuld, dafs in allen unseren gröfseren Handbüchern diese Zersetzung übergangen ist. Nur Gmelin *) hat eine Notiz, wonach die schweflige Säure beim Durchleiten mit Wasser durch ein glühendes Rohr in Schwefel und Schwefelsäure zerfallen soll, und führt als Autoren Priestley und Berthollet an. Ich habe indessen in den erwähnten Abhandlungen nichts finden können, dafs sie diesen Versuch angestellt hätten, und Berthollet erwähnt in einem späteren Aufsatze ausdrücklich, dafs man dem Drucke eine Mitwirkung bei der Zersetzung zuschreiben müsse.

In der Hoffnung, durch Einwirkung der schwefligen Säure auf Metalle künstlich natürlich-vorkommende Schwefelmetalle darzustellen, stellte ich einige Versuche an und theile dieselben hier kurz mit.

Eisen mit schwefliger Säure bei 200⁰ im zugeschmolzenen Rohre erhitzt lieferte messinggelbe Krusten von Schwefeleisen, während in Lösung neben etwas schweflig- und unterschwefligsaurem Eisenoxydul auch viel schwefelsaures enthalten war. Das letztere schied sich bei längerem Erhitzen in kleinen weifsen Krystallen wasserfrei ab und löste sich beim Erkalten wieder auf. Die gelben Krusten verhielten sich ganz wie Schwefelkies. Als ich Eisenoxyd mehrere Tage mit schwefliger Säure behandelte, gelang es mir, die Krusten von Schwefeleisen krystallinisch zu erhalten. Sie zeigten unter dem Mikroscop deutlich die Flächen des Octaëders und Würfels. Noch deutlicher erhielt ich diese Kry-

*) Handbuch Bd. I, S. 617.

stalle bei der Behandlung von Basaltpulver mit schwefliger Säure.

Zink gab nur amorphes Schwefelzink, während sich aufserdem Schwefel absetzte und schwefelsaures Zinkoxyd in Lösung vorhanden war.

Nickel lieferte Krystalle, die unter dem Mikroscop sich als Rhomboëder erwiesen, die dem Würfel sehr nahe stehen. Analysirt zeigten sie die Zusammensetzung $Ni^3S^4 = 2\,NiS + NiS^2$.

Es ergaben nämlich :

0,1824 Grm.	0,5685 $BaOSO^3$	= 0,0778 S	=	42,6 pC.
	0,1340 NiO	= 0,1055 Ni	=	57,7 pC.

Berechnet ist 42,09 S und 57,91 Ni.

Dieselben Krystalle erhielt ich durch Erhitzen einer neutralen Lösung von schwefligsaurem Nickeloxydul bis 200° in verschlossenem Rohre. Es schied sich hier erst basisch-schwefligsaures Nickeloxydul ab und erst nach und nach traten die Krystalle auf.— *Kobalt* gab unter Abscheidung von Schwefel nur amorphes Schwefelkobalt.

Cadmium lieferte neben amorphem Schwefelcadmium auch eine Menge spiefsförmiger, theils auch als sechsseitige Säule ausgebildeter Krystalle. Beim *Zinn* erhielt ich ein Gemenge von Zinnoxydhydrat mit Zinnsulfuret und -Sulfid, die beide amorph waren. Dagegen lieferte *Blei* merkwürdigerweise gar kein Schwefelblei, sondern nur neben Schwefel schwefels. Bleioxyd, trotzdem dafs schwefligs. Bleioxyd mit Wasser allein bis 200° erhitzt sich schwärzte. Eben so erhielt ich bei *Wismuth* nur geringe Mengen von Schwefelwismuth.—Das *Kupfer* zeigt gegen alle anderen Metalle ein abweichendes Verhalten, wenn man es mit schwefliger Säure bei 200° behandelt. Während nämlich bei anderen Metallen Schwefel sich abscheidet und dann mehr oder weniger mit dem Metalle in Verbindung tritt, erfolgt bei dem Kupfer keine Ausscheidung von Schwefel, son-

dern es bildet sich nur eine kleine Menge von Schwefelkupfer, die sich nur langsam vermehrt. Selbst nach vierwöchentlichem Erhitzen von Kupfer mit schwefliger Säure war die letztere noch nicht vollständig zersetzt. Es war freie Schwefelsäure vorhanden, aber nur eine kleine Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd in Lösung. Vielleicht erklärt sich diefs Verhalten des Kupfers auf folgende Weise : Nach Untersuchungen von Parkmann zeigt der Schwefel bei Gegenwart von schwefliger Säure grofse Neigung, sich mit dem Kupfer zu verbinden. Läfst man daher die schweflige Säure bei 200° auf das Kupfer wirken, so zerfällt sie in Schwefel und Schwefelsäure. Der erstere verbindet sich sofort mit dem Kupfer zu Schwefelkupfer, während die Schwefelsäure auf das Kupfer wirkt und nun schwefelsaures Kupferoxyd neben schwefliger Säure entsteht. Das schwefelsaure Kupferoxyd aber wird von der schwefligen Säure reducirt und das ausgeschiedene Kupfer tritt wieder mit dem Schwefel und der schwefligen Säure in Wechselwirkung, so dafs diese einzelnen Reactionen sich immer wieder entgegenwirken und die Zersetzung verhindern.

Zur Bestätigung dieser Ansicht dienen folgende Versuche : Schon Wöhler hat beobachtet, dafs, wenn man schweflige Säure in Kupfersalzlösungen leitet, das Kupfer sich krystallinisch ausscheidet. Diese Ausscheidung findet in erhöhtem Mafse statt, wenn man die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren vor sich gehen läfst. Es bleibt nur sehr wenig Kupfer in Lösung. Eben so erhielt ich, als ich Kupfer mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelte, kleine Blättchen metallischen Kupfers abgeschieden. Endlich spricht auch das Verhalten des Einfach-Schwefelkupfers sehr für die obige Erklärung. Behandelt man dasselbe bei 200° mit schwefliger Säure, so findet zwar die Zersetzung der letzteren, aber durchaus keine Abscheidung

von Schwefel statt. In der Flüssigkeit war nur freie Schwefelsäure, aber keine Spur von Kupfer nachzuweisen. Dabei nahm das Schwefelkupfer zuletzt eine dunkel-blauschwarze Farbe an. Es mufste sich also eine höhere Schwefelungsstufe des Kupfers gebildet haben. Zur Analyse wurden die erhaltenen Producte im Wasserstoffstrom erhitzt und aus dem erhaltenen Schwefelkupfer Cu^2S der Gehalt an Kupfer und Schwefel ermittelt. Es ergaben sich folgende Resultate :

I.	0,5144 Grm.	verloren	0,2224	= 0,2890	Cu^2S	= 0,2306	Cu
II.	0,5430 „	„	0,2365	= 0,3065	„	= 0,2447	„
III.	0,7665 „	„	0,2268	= 0,5397	„	= 0,4309	„
IV.	0,3780 „	„	0,1985	= 0,1795	„	= 0,1432	„

oder in Procenten :

	I.	II.	III.	IV.
Cu	45,9	45,0	56,2	37,8
S	54,1	55,0	43,8	62,2.

I und II waren acht Tage lang der Einwirkung einer concentrirten Säure ausgesetzt gewesen. Die schweflige Säure war vollständig zersetzt und eine Spur Schwefelwasserstoff vorhanden. III war ein Theil eines Schwefelkupfers, das gleichfalls acht Tage mit SO^2 behandelt war. IV dasselbe in der Weise behandelt, dafs es immer von neuem mit schwefliger Säure eingeschlossen wurde. Die obigen Zahlen erhielt ich, nachdem die zugegebene Säure viermal erneut worden war. Leider sprang bei nochmaligem Einschliefsen die Röhre. Bei einem anderen Producte erhielt ich nach sechsmaliger Erneuerung der schwefligen Säure doch den Schwefel abgeschieden und das von demselben möglichst befreite Schwefelkupfer zeigte einen Gehalt von 72,2 pC. S, so dafs wahrscheinlich Fünffach-Schwefelkupfer sich bildet, CuS^5, das 71,6 pC. S enthält, hernach aber die schweflige Säure wie bei den anderen Metallen sich zersetzt. — Behandelt man Kupferoxyd mit schwefliger Säure, so erhält man be-

kanntlich ein rothbraunes Salz von der Formel $CuOSO^2 + Cu^2OSO^2 + 2HO$. Erhitzt man dieses mit Wasser bei 200°, so erhält man nach einigen Stunden krystallinische Blättchen von metallischem Kupfer. In der Flüssigkeit ist Schwefelsäure, schweflige Säure und auch schwefelsaures Kupferoxyd enthalten. Die Menge des ausgeschiedenen Kupfers ist fast immer dieselbe. Es liefsen zurück :

I.	1,2462 Grm.	0,5395 Grm. Cu	= 43,29 pC.
II.	1,2518 „	0,5401 „ „	= 43,15 „
III.	0,9965 „	0,4405 „ „	= 44,20 „
IV.	1,4155 „	0,6214 „ „	= 43,89 „

I und III wurden nach zweistündiger, II und IV nach vierundzwanzigstündiger Einwirkung analysirt. Eine bestimmte Formel läfst sich aus diesen Zahlen ebenfalls nicht ableiten, doch entsprechen dieselben annähernd der Gleichung :

$$4(CuOSO^2 + Cu^2OSO^2 + 2HO) = 11Cu + CuOSO^3 + 6SO^3 + SO^2,$$

indem diese 45,14 Cu verlangen würde. Um ganz sicher zu sein, das obige Salz unter den Händen gehabt zu haben, bestimmte ich noch das Kupfer, das sich in Lösung befand. Ich erhielt dabei :

I gab 0,0905 Cu^2S = 0,0753 Cu = 6,02 pC. + 43,29 = 49,31.
II „ 0,0880 „ = 0,0700 „ = 4,96 „ + 43,89 = 48,85.

Die obige Gleichung verlangt 49,2. Dafs die Zahlen mit der angegebenen Formel nicht ganz stimmen, läfst sich durch die grofse Menge Schwefelsäure erklären, die bei der Zersetzung entstehen mufs. Diese wirkt wieder auf das fein vertheilte Kupfer und bildet damit $CuOSO^3$. Dafür spricht auch der Umstand, dafs bei länger dauernder Erhitzung die Menge des ausgeschiedenen Kupfers abnimmt.

Vom *Quecksilber* hatte ich erwartet, dafs es sich dem Kupfer gleich verhalten würde. Dasselbe wurde aber nur wenig von schwefliger Säure angegriffen; die Säure wurde zersetzt, es schied sich Schwefel aus, während das Metall

selbst nur mit einer kleinen Haut braunen Schwefelquecksilbers überzogen wurde. — Dagegen erhielt ich, als *Silber* bei 200° mit schwefliger Säure behandelt wurde, Schwefelsilber, das unter dem Mikroscope deutlich die verzerrten Formen des natürlichen Silberglanzes zeigte. Dieselben Krystalle erhielt ich, wenn ich die schweflige Säure auf salpetersaures Silberoxyd wirken liefs, indem sich das ausgeschiedene schwefligsaure Silberoxyd in Schwefelsilber verwandelte. Merkwürdig verhielt sich das Chlorsilber zur schwefligen Säure. Diefs ballt sich nämlich zu einer dunkelgefärbten Haut zusammen, wird aber eben so wenig selbst zersetzt, als es eine Zersetzung der schwefligen Säure zuläfst. Es wurde weder Schwefel ausgeschieden, noch auch Schwefelsäure gebildet. In der Lösung gab Schwefelwasserstoff nur eine äufserst schwache Trübung.

Schwefligsaures Silberoxyd mit Wasser von 200° behandelt zerfiel in schwefelsaures Silberoxyd und krystallisirtes metallisches Silber, das unter dem Mikroscope die verzerrten Formen des Octaëders und Hexaëders, zuweilen auch in Combination zeigte. Durch Erhitzen von Schwefel und Wasser mit metallischem Silber erhielt ich nur amorphes Schwefelsilber, nicht krystallinisches.

Gold und Platin sind ohne alle Wechselwirkung in Bezug auf die Zersetzung der schwefligen Säure, bekanntlich wirkt aber die schweflige Säure entfärbend auf Platinchlorid. Schliefst man nun eine solche entfärbte Lösung in ein Rohr ein und erhitzt auf 200°, so scheidet sich in kurzer Zeit alles Platin in Form eines schwarzen voluminösen Niederschlags als Schwefelplatin aus. Dasselbe wird weder von concentrirter Schwefelsäure noch Salpetersäure angegriffen, oxydirt sich dagegen schnell an der Luft und verliert so einen Theil seines Schwefels als Schwefelsäure. An der Luft erhitzt geht schweflige Säure fort und es bleibt metallisches Platin.

Nach dieser Reaction ist es deutlich als Zweifach-Schwefelplatin characterisirt.

Endlich habe ich noch das Verhalten von Antimon und Arsen zur schwefligen Säure untersucht, wobei sich herausstellte, dafs diese beiden sonst so ähnlichen Metalle hier ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Beim *Arsen* schied sich zwar Schwefel aus der schwefligen Säure ab, aber es bildete sich keine Spur von Schwefelmetall. Dagegen war in der Lösung neben Schwefelsäure auch arsenige Säure in grofsen Mengen vorhanden. Beim *Antimon* dagegen erhielt ich kleine Krystalle, die schon unter der Loupe erkennbar, unter dem Mikroscop als Aggregat von lauter spiefsförmigen Krystallen sich erwiesen, wie sie für das natürlich vorkommende Grauspiefsglanzerz characteristisch sind. Noch gröfser erhielt ich dieselben, als ich metallisches Antimon längere Zeit mit Schwefel und Wasser bei 200° behandelte.

Mehrere der hier beschriebenen Resultate führten mich auf die Frage, ob nicht die Zersetzung der schwefligen Säure sowie die des Wassers durch Schwefel auch in der Natur bei der Bildung der schwefelsauren Salze und des Schwefels eine Rolle gespielt haben könnten, und ich lasse hier noch kurz die Gesichtspunkte folgen, die dafür sprechen.

Bekanntlich tritt die schweflige Säure an den Vulcanen unter zweierlei, streng von einander verschiedenen Formen auf. Entweder sie entsteht erst an der Oberfläche der Erde durch Verbrennen des Schwefels oder Schwefelwasserstoffs mittelst des Sauerstoffs der Luft, oder sie kommt schon fertig gebildet aus der Erde hervor. Nur die zweite Art kann hier in Betracht gezogen werden.

Wir hatten als Bedingung der Zersetzung der schwefligen Säure hohen Druck und eine Temperatur von 70 bis 80° kennen gelernt. Sind diese beiden Bedingungen auch in der Natur gegeben, so ist aller Grund vorhanden, auf das

Vorkommen der Zersetzung auch hier zu schliefsen. Folgende Fälle scheinen mir sehr dafür zu sprechen. Bunsen *) erwähnt Solfataren in Island, bei denen schweflige Säure und Schwefelwasserstoff gemengt mit so grofser Gewalt aus der Erde hervorkommen, dafs faustgrofse Steine mehrere Fufs in die Höhe geschleudert werden. Er bemerkt **), dafs der Schwefel sich auch an Stellen finde, wo nur schweflige Säure aus dem Boden hervordringe, ohne dafs Schwefelwasserstoff vorhanden sei. Er bemerkt ferner, dafs nur an Oeffnungen, aus welchen die schweflige Säure herauskomme, der Schwefel in krystallinischen Krusten sich finde, und läfst diesen durch Zersetzung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs entstanden sein; da aber dann der Schwefel sich immer nur als feines Pulver absetzt, so ist der Schlufs gerechtfertigt, dafs hier der Schwefel direct durch Zersetzung der schwefligen Säure entstanden ist, da auch sonst die Bedingungen dazu gegeben sind. Auch Deville ***) erwähnt mehrfach, dafs an den italienischen Vulcanen schweflige Säure mit grofser Gewalt und unter Temperaturen von 180 bis 200° aus dem Boden hervordringe, ebenso Sauvage †) in Bezug auf die Insel Milo. Endlich äufsert sich Junghuhn ††) dahin, dafs auf ganz Java die schweflige Säure mit bedeutendem Druck aus der Erde hervorströme und dafs sich um die Oeffnungen ebenfalls Schwefel in Gestalt von Blumen und krystallinischen Krusten absetze. Läfst sich aus diesen Beobachtungen nun auch der Schlufs ziehen, dafs die Zersetzung der schwefligen Säure in Schwefel und

*) Pogg. Annalen LXXXIII, 245.

**) Diese Annalen LXII, 19.

***) Compt. rend. XLI, 63; XLIII, 211, 586, 746.

†) Annales des mines 1846, 91.

††) Java, übersetzt von Hasskarl Bd. III, S. 305.

Schwefelsäure auch in der Natur eine Rolle spiele, so werden wir noch vielmehr berechtigt sein, ihr eine umfassendere Rolle bei der Bildung von Schwefel und schwefelsauren Salzen zuzuschreiben, wenn wir nachweisen können, dafs die schweflige Säure aus gröfseren Tiefen der Erde, also aus Gegenden hervordringe, wo die Bedingungen ihrer Zersetzung ganz allgemein gegeben sind. Schon Bunsen hat die Ansicht ausgesprochen, dafs die schweflige Säure aus gröfseren Tiefen entspringe, indem sie durch Einwirkung des Schwefels auf stark erhitzte pyroxenische Gesteine entstehe. Auch aus den Analysen vulcanischer Exhalationen, die Deville in den oben angeführten Abhandlungen mittheilt, lassen sich Gründe für diese Ansicht anführen. Deville bemerkt nämlich, dafs die verschiedenen Solfataren an den Vulcanen Italiens unter den Gasen, die sie aushauchen, Sauerstoff und Stickstoff in demselben Verhältnisse enthalten, wie derselbe in der Atmosphäre vorhanden ist, oder dafs der Sauerstoff nur um wenig geringer ist. Er erwähnt weiter, dafs die schweflige Säure enthaltenden Gase allerdings an Sauerstoff etwas ärmer sind. Betrachtet man aber die angeführten Zahlen genauer, so ergiebt sich, dafs der verschwundene Sauerstoff nicht hinreicht, um allen Schwefel, der in der zugleich mit hervorströmenden Luft enthalten ist, zu oxydiren. Nehmen wir nun an, dafs der Sauerstoff und Stickstoff in diesen Fumarolen in demselben Verhältnisse vorhanden war, als in der Atmosphäre, so folgt, dafs entweder auch ein Theil des Stickstoffs mit verschwunden ist, oder dafs der Sauerstoff der schwefligen Säure einer anderen Quelle entstammt, als der zugleich mit ausströmenden Luft. Ist das erste der Fall, so müssen wir die Producte des verschwundenen Stickstoffs als Ammoniaksalze in der Nähe finden, wovon Deville nichts erwähnt, während er sonst auf das Vorkommen derselben aufmerksam macht. Sodann ist es aber

höchst unwahrscheinlich, dafs der mit so geringen Affinitäten begabte Stickstoff verschwinden soll, während nur ein kleiner Theil des Sauerstoffs in Verbindung trete. Daher sind wir wohl zu dem Schlusse berechtigt, dafs etwas Sauerstoff von dem ursprünglich in den Gasen mit enthaltenen verloren gegangen und vielleicht zur Bildung von SO^3 aus SO^2 oder auch von SO^2 aus S verwendet worden sei, dafs aber für die Bildung des gröfsten Theils der schwefligen Säure eine andere Quelle vorhanden sei, als der Sauerstoff der Luft, mit der sie hervorströmt, und diese Quelle ist dann am natürlichsten in grofser Tiefe zu suchen, wo durch Einwirkung erhitzter Schwefeldämpfe auf die pyroxenischen Gesteine das Eisenoxydul derselben in Schwefelmetall sich verwandeln und der Schwefel durch den Sauerstoff desselben zu schwefliger Säure verbrennen kann.

Noch versuchte ich, durch Einwirkung der schwefligen Säure auf die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk bei 200° krystallisirte schwefelsaure Salze hervorzubringen. Es gelang mir diefs aber nur bei Kalk. Hierbei erhielt ich wasserfreien schwefelsauren Kalk, dessen Formen aber unter dem Mikroscope nicht von wasserhaltigen zu unterscheiden waren, also nicht Anhydrid sein konnten. Eben so wenig erhielt ich krystallisirte schwefelsaure Salze, als ich die kohlensauren Salze von Baryt u. s. w. mit Schwefel und Wasser einer Temperatur von 120 bis 130° aussetzte. Es bildete sich hierbei merkwürdigerweise schwefligsaurer Baryt und Strontian, aber nur Spuren von schwefelsauren Salzen, während die Quantität Schwefelsäure, die durch Zersetzung des Wassers und des Schwefels entstand, sehr bedeutend war. Sobald bei diesen Versuchen die Temperatur 150° überstieg, traten Erscheinungen ein, die ich hier noch kurz erwähnen will. Beim Erhitzen des kohlensauren Kalks, Baryts, Strontians über 150° färbte sich nämlich die Flüssig-

keit anfangs hell-, dann immer dunkler blau, bis sie die Farbe angenommen hatte, die einer ziemlich concentrirten Kupfervitriollösung eigenthümlich ist, und ging dann bei weiterem Erhitzen durch eine smaragdgrüne in eine braune Farbe über. Beim Erkalten verschwanden dann diese Farben wieder und es blieb nur eine etwas gelb gefärbte Lösung von Mehrfach-Schwefelbaryum u. s. w. übrig. Dieselben Färbungen hatte ich früher schon wahrgenommen bei Versuchen, bei denen ich Antimon und Zink mit Schwefel und Wasser behandelte. Dagegen trat die Färbung nicht ein, als ich Schwefel mit Lösungen von Alkalien, eben so wenig, wenn ich die Lösungen von Einfach- oder Mehrfach-Schwefelbaryum u. s. w. für sich ohne Schwefel erhitzte. Die zurückbleibenden Verbindungen, die aus schwefligsauren und kleinen Mengen von schwefelsauren Salzen bestanden, blieben ganz weifs. Nur bei Strontian waren dieselben häufig, einmal auch beim Baryt an einzelnen Punkten schwach bläulich gefärbt. In der Hoffnung die Farbe zu fixiren, behandelte ich Thonerdehydrat mit Schwefel und Wasser; die Lösung färbte sich blau, aber beim Erkalten war auch hier die Farbe verschwunden. Eben so wenig erhielt ich Resultate, wenn ich der Thonerde noch Kalk, Baryt u. s. w. zufügte. Auch andere Versuche, in der Hoffnung angestellt, Ultramarin auf flüssigem Wege zu erhalten, schlugen gänzlich fehl. Zwar erhielt ich, indem ich kieselsaures Natron mit einer Lösung von Thonerde in Natron bei 200° mit Schwefel erhitzte, schmutziggrüne, auch zuweilen bläulich schimmernde Flecken, doch waren dieselben lange nicht so intensiv gefärbt, als die Lösungen bei Anwendung der kohlensauren alkalischen Erden. Hier hatten die Lösungen auch während des Erhitzens nur eine braune Farbe. Eine blau gefärbte Flüssigkeit erhielt ich zwar auch, als ich Wasser und Schwefel für sich allein bis zu der angegebenen Temperatur erhitzte, doch tritt sie erst nach langer Zeit ein und

auch dann nicht intensiv. Es bleibt daher ungewifs, ob die Färbung auch entsteht, wenn man Schwefel und Wasser allein wirken läfst, oder ob die Gegenwart von alkalischen Erden, die vielleicht aus dem Glase stammten, die blaue Farbe mit bedingte. Für das Erste scheint mir indessen das Verhalten des Schwefelwasserstoffwassers bei dieser hohen Temperatur zu sprechen. Als ich nämlich vollständig gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser in einer Röhre bis 200° erhitzt hatte, erhielt ich eine klare, blau gefärbte Flüssigkeit, auf der nur wenig geschmolzene Tröpfchen von Schwefel schwammen. Entfernte ich die Röhre aus der Kanone und liefs sie vor den Augen erkalten, so trübte sie sich schnell und entfärbte sich zugleich vollständig. Noch versuchte ich, ob auch starke Lösungsmittel des Schwefels wie Alkohol und Schwefelkohlenstoff eine blaue Färbung hervorbrächten, erhielt aber nur braune Färbungen der Flüssigkeiten.

Es liegt nahe, diese blaue Färbung mit anderen Beobachtungen in Zusammenhang zu bringen, bei denen der Schwefel gleichfalls als färbendes Princip auftritt, wie mit dem bekannten Verhalten zu wasserfreier Schwefelsäure *), ferner des Schwefelwasserstoffwassers zu Eisenchlorid **), des Schwefelcyankaliums ***) beim Schmelzen, und vor allem mit dem des Ultramarins. Daran schliefst sich dann die blaue Färbung des Hauyns und endlich steht damit vielleicht auch der Umstand in Verbindung, dafs viele natürlich vorkommende schwefelsaure Salze, namentlich Cölestin, Schwerspath, Gyps und Anhydrit ebenfalls häufig blau gefärbt sich finden. Betrachtet man alle diese Fälle, so sind sie wohl im Stande, die zuerst von Wöhler ausgesprochene Vermuthung,

---

*) Berzelius Jahresbericht VIII, 96.

**) Diese Annalen LXXXVI, 373.

***) Pogg. Annalen XCVIII, 189.

dafs es eine besondere blaue Modification des Schwefels gebe, zu verstärken, obwohl der Beweis für die Existenz derselben noch nicht geführt ist. Was die blaue Farbe natürlich vorkommender schwefelsaurer Salze betrifft, so ist es mir allerdings nicht gelungen, in blauem Cölestin von Jena die Gegenwart von freiem Schwefel oder von Schwefelalkalien nachzuweisen; derselbe verlor beim Erhitzen seine blaue Farbe und wurde erst schwärzlich, dann weifs, während er Wasser unter Decrepitation abgab. Dasselbe reagirte alkalisch. Aufserdem zeigte sich immer ein kleines weifses, kaum wahrnehmbares Sublimat. So sehr nun diefs Verhalten dafür spricht, dafs organische Substanz mitwirke zur blauen Färbung des Cölestins, so schliefst es doch die Gegenwart von Schwefel nicht aus, indem es weniger wahrscheinlich erscheint, dafs die organische Substanz an sich dem Cölestin die blaue Farbe ertheile, als vielmehr dadurch, dafs sie zersetzend auf denselben unter Ausscheidung von Schwefelalkalien oder auch freiem Schwefel wirke. Damit stimmt überein, dafs ich einzelne bläulich gefärbte Splitter erhielt, als ich weifsen Cölestin im Wasserstoffstrom erhitzte. Doch mufs ich bemerken, dafs dieselben weit weniger deutlich gefärbt waren, als die des natürlichen, und dafs es nicht immer gelang sie zu erhalten.

Laboratorium in Göttingen, August 1863.

Ueber einige Derivate des Amylenhydrats;

von *A. Wurtz* *).

Biamylenhydrat oder Amylenäther. — Behandelt man das jodwasserstoffsaure Amylen mit Wasser und Silberoxyd,

*) Compt. rend. LVII, 479.

so bilden sich, wie ich schon früher festgestellt habe, Amylen und Amylenhydrat; aber wenn das letztere bei der Destillation übergegangen ist, so steigt das Thermometer bis gegen 170⁰. Die Menge des zuletzt übergehenden Productes ist im Verhältnifs zu der des gebildeten Amylenhydrats keine constante; manchmal ist sie fast unerheblich. Indem ich die bei meinen verschiedenen Darstellungen des Amylenhydrats erhaltenen Portionen dieses Productes zusammenkommen liefs, sammelte ich eine zur Untersuchung hinreichende Quantität. — Nach dem Reinigen durch fractionirte Destillation geht dieser Körper bei ungefähr 163° (zwischen 160 und 165°) über. Er ist eine in Wasser unlösliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 0,909 bei 0°. Er ergab bei der Analyse Resultate, die in genügender Weise mit der Formel $\Theta_{10}H_{22}\Theta$ stimmen, d. i. mit der Formel des Amyloxyds oder Amyläthers. Doch ist der neue Körper nur isomer, nicht identisch mit dem Amyläther und zwischen diesen beiden Substanzen bestehen dieselben Beziehungen, wie zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol.

Man könnte den neuen Körper *Biamylenhydrat* *) nennen, um anzudeuten, dafs er 2 Mol. Amylen mit 1 Mol. Wasser verbunden enthält.

Wenn man in der Kälte einen Strom von Jodwasserstoffgas in diese Verbindung leitet, so scheidet sich die Flüssigkeit, sobald sie mit dem Gas gesättigt ist, in zwei Schichten. Die eine derselben ist jodwasserstoffsaures Amylen, die andere eine wässerige Lösung von Jodwasserstoffsäure.

---

*) Ich sage *Biamylen* und nicht *Diamylen*, um eine Verwechselung mit dem Diamylen- oder Paramylenhydrat $\Theta_{10}H_{20} . H_2\Theta$ zu vermeiden. Die Reactionen des Amylenäthers zeigen, dafs er in der That 2 Mol. Amylen enthält, welche nicht an einander gelöthet sind.

Erhitzt man sie während längerer Zeit in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180 bis 200°, so spaltet sie sich zu Amylen und Amylenhydrat :

$$C_{10}H_{22}O = C_5H_{10} + C_5H_{12}O.$$

Wenn die Formeln $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ den Amylalkohol und den Amyläther repräsentiren, so kann man das Amylenhydrat und den Amylenäther repräsentiren durch die Formeln $C_5H_{10} . H_2O$ und $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}H_2O$, welche in einer befriedigenden Weise Rechenschaft geben von den Reactionen dieser Körper und welche der Ausdruck der früher von Dumas über den Alkohol und den Aether ausgesprochenen Ansichten sind.

Der Amylenäther bildet sich bei folgendem Vorgang :

$$2\,(C_5H_{10} . HJ) + Ag_2O = 2\,AgJ + \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}H_2O.$$

Essigsaures Amylen. — Ich habe eine gewisse Menge dieser Aetherart nach dem von mir angegebenen Verfahren dargestellt, d. h. indem ich jodwasserstoffsaures Amylen auf ein erkaltetes Gemenge von essigsaurem Silber und gewöhnlichem Aether einwirken liefs. Das essigsaure Amylen, eine ganz neutrale und gegen 125° siedende Flüssigkeit, spaltet sich grofsentheils zu Essigsäure und Amylen, wenn man sie während langer Zeit bei einer 200° nahe kommenden Temperatur erhält. Nach dieser Reaction kann man das essigsaure Amylen als eine Verbindung von Essigsäure und Amylen betrachten, mit demselben Rechte wie das jodwasserstoffsaure Amylen als eine Verbindung von Amylen mit Jodwasserstoffsäure.

Ich füge hinzu, dafs diese Benennungen eben so wie die rationellen Formeln $C_5H_{10} . HJ$ und $C_5H_{10} . C_2H_4O_2$ die hervorstechendsten Reactionen dieser Körper ausdrücken, nicht aber die Molecular-Anordnung.

Es ist mir nicht gelungen, die Essigsäure mit dem Amylen durch mehrtägiges Erhitzen beider Substanzen im Wasserbade zu vereinigen. Die Leichtigkeit, mit welcher sich das essigsaure Amylen bei erhöhter Temperatur spaltet, erklärt bis zu einem gewissen Grade dieses negative Resultat.

Chlorwasserstoffsaures Amylen. — Dieser Körper siedet gegen 90°. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° = 0,883. Für seine Dampfdichte ergab sich mir bei einer Bestimmung für 193° die Zahl 3,58, welche der sich für eine Condensation des chlorwasserstoffsauren Amylens auf 2 Volume *) berechnenden Zahl 3,688 sehr nahe kommt. Dieses Resultat bestätigt die von Cahours **) angegebenen Thatsachen.

Bestimmt man die Dampfdichte des chlorwasserstoffsauren Amylens bei sehr hohen Temperaturen, so erhält man Zahlen, die nahezu die Hälfte der vorhergehenden sind. Als ich die Dampfdichte in Quecksilberdampf, nach H. Deville's Verfahren, bestimmte, erhielt ich die Zahl 1,74. Ein zweiter Versuch, bei welchem im Oelbad auf 291° erhitzt wurde, ergab mir die Zahl 1,808. Aber diese Zahlen drücken in Wirklichkeit die Dichte eines Gemisches von Chlorwasserstoffgas und Amylendampf aus, wie sich leicht erkennen läfst, wenn man die Ballons unter Quecksilber öffnet; es bleibt immer eine mehr oder weniger beträchtliche Menge Chlorwasserstoffgas. Eine gewisse Menge dieses Gases verbindet sich während des Erkaltens wieder mit dem Amylen. So blieben bei dem ersten Versuch, wo sich der Apparat langsam mit dem Ofen abkühlte, 26 Cubikcentimeter mit Amylendampf bei 23° gesättigten Chlorwasserstoffgases, während die

---

*) H = 1 Vol.; HCl = 2 Vol.; H_2O = 2 Vol.; C_5H_{10} = 2 Vol.

**) Compt. rend. LVI, 904 (diese Annalen CXXVIII, 73).

ganze Menge Chlorwasserstoffgas, die in dem Dampfgemische bei 350° vorhanden war, auf 0° reducirt 66,8 Cubikcentimeter betrug. Bei anderen Versuchen war die Menge des Chlorwasserstoffgases, welches im freien Zustand in dem Ballon enthalten war, viel beträchtlicher, namentlich in dem Falle, wenn das Erkalten sehr rasch vor sich ging. Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dafs das chlorwasserstoffsaure Amylen sich bei erhöhter Temperatur zu Chlorwasserstoffsäure und Amylen spaltet.

Erhitzt man es mit Ammoniak, so wird Amylen frei *).

Vorläufige Notiz über gemischte Alkoholradicale der Aethyl- und Phenylreihe;

von *B. Tollens* und *Rud. Fittig*.

Unsere Kenntnisse über das chemische Verhalten der sogenannten Alkoholradicale sind bis jetzt sehr beschränkte. Die Arbeiten über das Radical *Phenyl*, mit welchen der Eine von uns seit längerer Zeit beschäftigt ist, machten es wahrscheinlich, dafs die Untersuchung der sogenannten gemischten Radicale leichter Aufschlufs über diese Klasse von Verbindungen geben würde, als die Untersuchung einer zwei

*) Erhitzt man das jodwasserstoffsaure Amylen mit Ammoniak, so wird eine erhebliche Menge Amylen in Freiheit gesetzt. Das zugleich entstehende Jodammonium enthält eine kleine Menge einer Base, die mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid ein in Wasser und in Alkohol lösliches, in orangegelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz bildet. Die bisher mit diesen Blättchen angestellten Analysen entsprechen nicht der Zusammensetzung des Chlor-Doppelsalzes von Amylammonium und Platin.

gleiche Radicale enthaltenden Verbindung. Wir versuchten defshalb die Darstellung solcher Kohlenwasserstoffe, die ein Radical aus der aromatischen Reihe verbunden mit einem aus der Aethylreihe enthalten. Eine Arbeit von Schorlemmer „über die Alkoholradicale“, im letzten Hefte des Journal of the Chem. Soc.*), veranlafst uns, einstweilen unsere bisherigen Erfahrungen mitzutheilen und uns eine nähere Untersuchung dieser und analoger Verbindungen zu reserviren.

Auf eine Mischung gleicher Moleculargewichte Bromamyl und Monobrombenzol wirkt metallisches Natrium sehr heftig ein. Mäfsigt man die Einwirkung durch Verdünnen mit Benzol und Eintauchen des Gefäfses in kaltes Wasser und destillirt nach ein- bis zweitägigem Stehen ab, so erhält man ein farbloses Destillat, welches nur äufserst geringe Mengen von Amyl und Phenyl enthält, zum gröfsten Theil aber aus einem flüssigen, bei 193° siedenden Kohlenwasserstoff besteht, dessen Analyse mit der Formel des *Amyl-Phenyls* $C_{11}H_{16} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}$ genau übereinstimmt.

Auf ähnliche Weise haben wir das *Aethyl-Phenyl* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ aus Bromäthyl und Monobrombenzol erhalten. Es ist eine bei 134° constant siedende, farblose Flüssigkeit.

Beide Kohlenwasserstoffe setzen der Einwirkung chemischer Agentien keinen grofsen Widerstand entgegen. Sie geben mit rauchender Salpetersäure flüssige Nitroverbindungen, verbinden sich mit Brom unter Austritt von Wasserstoff, lösen sich in concentrirter warmer Schwefelsäure auf und bilden damit Sulfosäuren, deren schön krystallisirende Barytsalze in Wasser ziemlich schwierig löslich sind.

Wir werden über diese und einige andere Verbindungen in Kurzem ausführlichere Mittheilungen machen.

*) Vgl. S. 243 dieses Bandes der Annalen. *D. R.*

Ueber die Aldehydnatur des Camphers;

von *Denselben.*

Berthelot hat vor einiger Zeit*) die Ansicht ausgesprochen, dafs der gewöhnliche Campher zum Borneocampher in dem Verhältnifs eines Aldehyds zum Alkohol stehe. Durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilösung glaubt er ihn in Borneol und eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ gespalten zu haben. Die Formel dieser, *Camphinsäure* genannten Säure ist indefs, wie es scheint, nur in Folge einer Vermuthung aufgestellt, aber wenn der Campher sich bei dieser Reaction auch wirklich dem Bittermandelöl analog verhalten sollte, so scheint uns die Aldehydnatur desselben dadurch noch keineswegs bewiesen. Einige Versuche, welche wir anstellten, haben uns im Gegentheil gezeigt, dafs der Campher nicht als ein Aldehyd betrachtet werden kann, wenigstens nicht, wenn wir den Begriff des Aldehyds so fassen, wie es bis jetzt allgemein geschieht.

Durch Oxydation verwandelt der Campher sich nicht in eine Säure von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$. Wir haben Campher mit einer concentrirten Lösung von chromsaurem Kali und der berechneten Menge Schwefelsäure tagelang in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt, ohne dafs Einwirkung stattfand. Verdünnte Salpetersäure wirkt ebenfalls nicht ein, concentrirte verwandelt ihn in Camphersäure. Wir haben daneben auch die von Schwanert vor Kurzem beschriebene Camphresinsäure erhalten und waren schon mit einer näheren Untersuchung derselben beschäftigt, als die Arbeit von Schwanert erschien, welche uns veranlafste, unsere Versuche aufzugeben, da sie mit Sicherheit

---

*) Diese Annalen CXII, 363.

nachwies, dafs neben der Camphersäure sich keine Säure mit geringerem Sauerstoffgehalt bildet.

Durch Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi geht der Campher nicht in Borneol über. Wir haben Natriumamalgam mehrere Tage lang sowohl auf die Lösung des Camphers in Alkohol, wie in Essigsäure einwirken lassen, aber ohne Erfolg. Der Campher hatte dadurch allerdings einen etwas anderen, schärferen Geruch angenommen, aber Schmelzpunkt und Analyse zeigten, dafs keine Aenderung in der Zusammensetzung erfolgt war.

Der Campher verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien. Eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natron läfst den Campher unverändert. Schweflige Säure verbindet sich, wie schon Bineau beobachtete, damit zu einer flüssigen Verbindung. Ammoniak in geringer Menge zu dieser Verbindung gesetzt, macht den Campher daraus frei, ohne dafs eine Verbindung mit dem sauren schwefligsauren Ammoniak stattfindet.

Wir haben endlich auch versucht, die Camphersäure durch Reduction mit Jodphosphor und Wasser zu Camphinsäure zu reduciren, aber ebenfalls ohne Erfolg. Bei 100° fand kaum Einwirkung statt; in höherer Temperatur wurde ein schwarzer theerförmiger Körper erhalten, dessen Reinigung unmöglich war. Er löste sich nicht in Alkalien und war demnach keine Säure.

Schliefslich wollen wir noch erwähnen, dafs der von Brandes bestimmte und allgemein angenommene Schmelzpunkt der Camphersäure 62°,5 unrichtig ist. Proben unserer Camphersäure von verschiedenen Darstellungen schmolzen zwischen 175 und 178°.

Laboratorium in Göttingen, December 1863.

Ueber die aus Weinsäure erhaltene Chloromaleïnsäure;

von *W. H. Perkin* *).

Vor einiger Zeit haben Duppa und ich eine Mittheilung über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Weinsäure **) veröffentlicht. Wir zeigten damals, dafs diese beiden Körper auf einander einwirken unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Phosphoroxychlorid und einer öligen Chlorverbindung, die in Berührung mit Wasser rasch zu einer Säure umgewandelt wird. Ihrer Zusammensetzung nach ist diese Säure Maleïnsäure oder Fumarsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist; wir benannten sie defshalb als *Chloromaleïnsäure*, da ihre Löslichkeit der der Maleïnsäure näher kommt als der der Fumarsäure. Da ich indessen doch noch Zweifel hegte, ob diese Säure wirklich in einer Beziehung zur Maleïnsäure stehe, wollte ich versuchen, ob sich ihr Chlorgehalt durch Wasserstoff ersetzen und so Maleïnsäure darstellen lasse. Ich führte den Versuch in folgender Weise aus :

Eine gewisse Menge einer Lösung von chloromaleïnsaurem Kalium wurde der Einwirkung von Natriumamalgam während 2 bis 3 Stunden unterworfen. Die Flüssigkeit wurde dann von dem Quecksilber abgegossen, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und im Wasserbade zur Trockne eingedampft; der trockene Rückstand wurde nun zwei- oder dreimal mit Aether digerirt. Die hierbei erhaltene ätherische Lösung schied bei dem Verdunsten eine weifse krystallinische Säure aus, welche den eigenthümlichen Geschmack der Bernsteinsäure besafs

*) Journal of the Chemical Society [2] I, 198.

**) Diese Annalen CXV, 105. *D. R.*

und beim Erhitzen den so characteristischen erstickenden Dampf dieser Säure entwickelte. Auch gaben ihre Salze mit Eisenchlorid und anderen Reagentien alle die gewöhnlichen Reactionen der Bernsteinsäure. Die in der angegebenen Weise erhaltene Säure ist, auch der Analyse nach, unzweifelhaft Bernsteinsäure; eine Verbrennung derselben, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser, gab 40,65 pC. C u. 5,30 pC. H, eine zweite 40,64 pC. C u. 5,18 pC. H; nach der Formel der Bernsteinsäure berechnen sich 40,67 pC. C und 5,08 pC. H.

Wenn auch dieses Resultat nicht genau das ist, welches zu erhalten ich gehofft hatte, so hätte es sich doch erwarten lassen. Die Untersuchungen von Kekulé haben gezeigt, dafs die Maleïnsäure sich leicht mit 2 Aeq. Wasserstoff unter Bildung von Bernsteinsäure vereinigt. Es wird somit im Augenblicke, wo die Chloromaleïnsäure umgewandelt wird, die entstehende Maleïnsäure durch Vereinigung mit einer weiteren Menge Wasserstoff im Entstehungszustand zu Bernsteinsäure.

Die Umwandlung der hier in Betrachtung stehenden chlorhaltigen Säure zu Bernsteinsäure bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, beweist, wie ich glaube, dafs die erstere Säure wirklich das ist als was sie zuerst benannt wurde, nämlich Chloromaleïnsäure. Der oben beschriebene Vorgang läfst sich in folgender Weise formuliren :

$$\underset{\text{Chloromaleïnsäure}}{\Theta_4H_3Cl\Theta_4} + HH = \underset{\text{Maleïnsäure}}{\Theta_4H_4\Theta_4} + HCl;$$

$$\underset{\text{Maleïnsäure}}{\Theta_4H_4\Theta_4} + HH = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_4}.$$

Die Bemerkung bietet Interesse, dafs man aus Bernsteinsäure Traubensäure darstellen und aus gewöhnlicher Weinsäure Bernsteinsäure erhalten könne.

Ueber das Vorkommen von Thallium in Braunstein.

(Briefliche Mittheilung von Prof. Bischoff in Lausanne.)

Ich habe einen beträchtlichen Thalliumgehalt in einem Mineral gefunden, in welchem das Thallium meines Wissens noch nicht angetroffen worden ist, nämlich in einem Braunstein, welchen ich von einem der hiesigen Droguisten bezog und dessen Fundort ich nicht erfahren konnte. Es ist übrigens ein recht schlechter Braunstein; derselbe ist überzogen mit einer braunen erdigen Schichte, ist in einzelnen Stücken dem Bohnerz ähnlich, und zeigt einen dichten, halb-glasartigen Bruch. Das Aussehen dieses Braunsteins hatte mich veranlafst, ihn auf einen Vanadiumgehalt zu prüfen, und bei dieser Untersuchung fand ich eine Substanz, die ich mittelst des Spectroscops als eine Thalliumverbindung erkannte; ich fand auch Vanadium, Lithium, ziemlich viel Arsen u. a.

Die Auffindung des Thalliums war übrigens hier Nichts, was Erstaunen erregen könnte, denn dieser Braunstein enthält etwa 1 pC. von dem neuen Metall und giebt geradezu bei der Prüfung mit dem Spectroscop die grüne Thalliumlinie. Andere Proben Braunstein, welche ich untersucht habe, schienen kein Thallium zu enthalten, aber es ist doch zu glauben, dafs der von mir untersuchte Braunstein nicht einzig in seiner Art dasteht.

Das einfachste Mittel, aus solchem Braunstein das Metall zu isoliren, besteht darin, ihn in Schwefelsäure zu lösen und das Thallium mittelst Zink auszufällen. Man mufs es dann noch von einigen es verunreinigenden Substanzen, Arsen, Eisen u. a., befreien.

Lausanne, 12. Januar 1864.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Kupfer bei Zutritt der Luft;

von *M. Berthelot* und *L. Péan de Saint-Gilles* *).

Bekanntlich absorbiren Kupferdrehspähne mit Ammoniakflüssigkeit benetzt den Sauerstoff der Luft unter Bildung von Kupferoxyd; zugleich oxydirt sich ein Theil des Ammoniaks unter Bildung von salpetriger Säure. Wir haben gesucht, in welchem Verhältnifs das Kupferoxyd und die salpetrige Säure entstehen. Bei den verschiedenen von uns angestellten Versuchen, bei welchen wir concentrirte Ammoniakflüssigkeit anwendeten, fanden wir, dafs dieses Verhältnifs als ein constantes betrachtet werden kann. Zu dem Kupfer tritt genau die doppelte Menge Sauerstoff wie zu dem Ammoniak :

$$6\,O + NH_3 = NO_3 + 3\,HO;$$
$$12\,O + 12\,Cu = 12\,CuO.$$

Diesem Verhältnifs entsprachen die von uns ausgeführten Analysen sehr genau.

*) Compt. rend. LVI, 1171.

Ausgegeben den 5. März 1864.

Druck von W. Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXXX.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1864.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

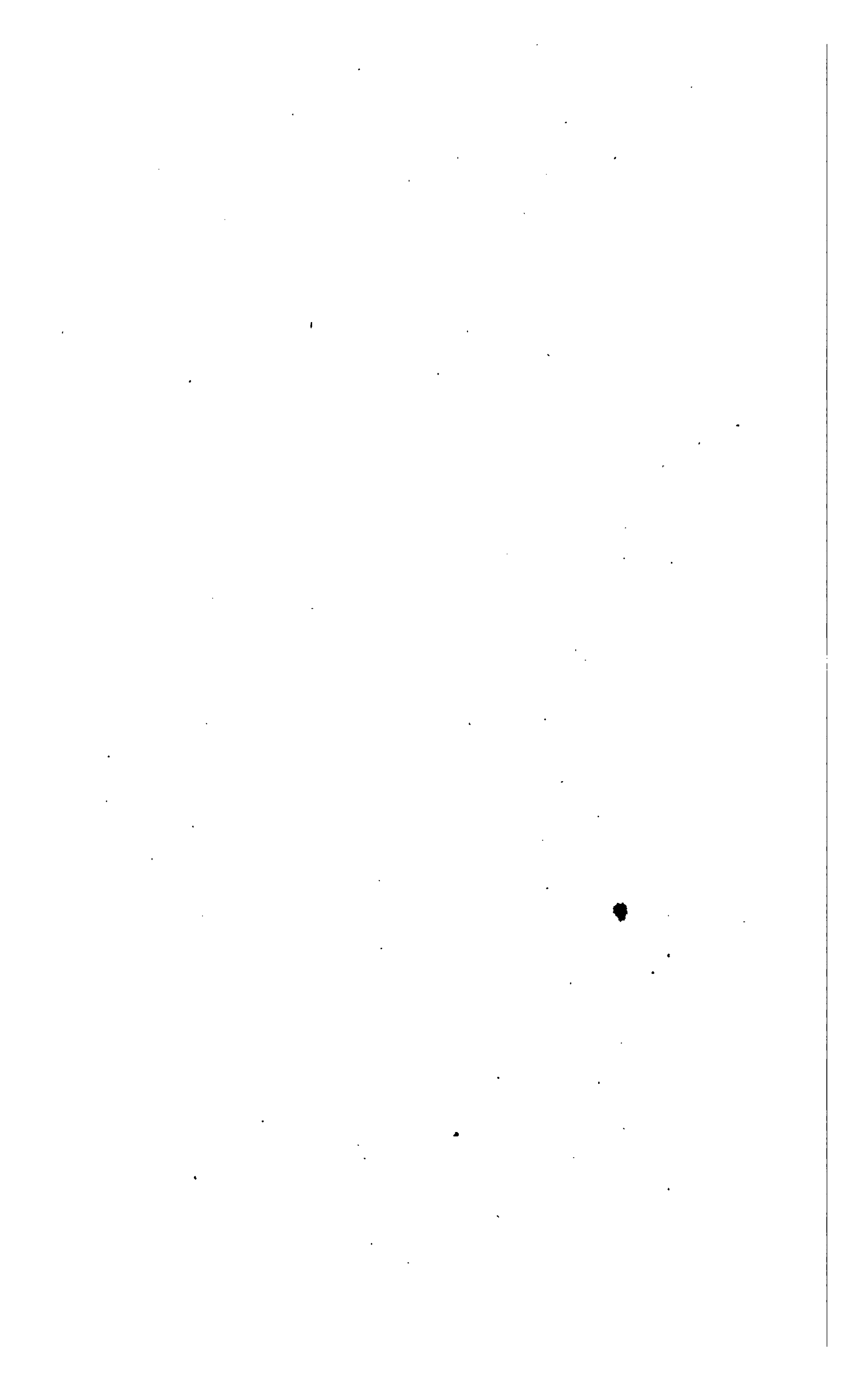
NEUE REIHE. BAND LIV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1864.



Inhaltsanzeige des CXXX. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchungen über organische Säuren; von Aug. Kekulé:

VIII. Nebenproducte der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure 1

IX. Einwirkung von Bromwasserstoff auf mehratomige Säuren 11

Untersuchungen über das Orcin; von V. de Luynes 31

Untersuchungen über Ausdehnung und Zusammendrückung der Gase ohne Aenderung ihres Wärmeinhaltes; von Achille Cazain 36

Bemerkungen zu diesen Untersuchungen; von H. Buff . 44

Ueber einige Umwandlungen der Oxalsäure; von A. H. Church 48

Ueber die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak aus Wasser und über den Nachweis von Ammoniak im Blut, im Harn und der Exspirationsluft; von Dr. Zabelin 54

Ueber die volumetrischen Beziehungen des Ozons; von J. L. Soret 95

Verbrennung von Sauerstoff im Ammoniakgase; von W. Heintz 102

Seite
Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung der Quecksilberverbindungen der Alkoholradicale; von E. Frankland und B. F. Duppa 104
Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale; von Denselben 117
Zur Geschichte der unterschwefligen Säure; von A. Fröhde . . 127
erichtigung; von G. Fischer 128

Zweites Heft.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des Gewerbeinstitutes in Berlin:
Untersuchungen über die Harnsäuregruppe; von Adolf Baeyer 129
Zweite Mittheilung über das Menthol; von A. Oppenheim . . 176
Ueber die quantitative Bestimmung der Harnsäure; von W. Heintz 179
Ueber Acroleïnammoniak und eine neue durch Destillation aus demselben gewonnene Base; von Dr. A. Claus zu Freiburg i. B. 185
Ueber die Einwirkung der Alkohole auf zusammengesetzte Aether; von C. Friedel und J. M. Crafts 198
Einige Beobachtungen über Tartramid und Tartraminsäure; von Karl Grote aus Braunschweig 202
Ueber die Zusammensetzung des Cystins; von Demselben . . 206
Bemerkungen über die Azelsäure; von Demselben 207
Ueber eine neue Base aus Valeralammoniak; von Julius Erdmann 211
Ueber einige Verbindungen des Valeraldehyds; von Hermann Strecker 217
Untersuchungen über den Gehalt an stickstoffhaltigen Bestandtheilen in den Münchner Bieren; von Dr. Georg Feichtinger 224
Synthese der Buttersäure; von Arnulf Schöyen 233

Seite

Ueber homologe und physikalisch isomere Körper; von L. Carius 237

Ueber die Reduction der Nitrokörper durch Zinn und Salzsäure; von F. Beilstein 242

Empfindlichste Reaction auf Eisen; von Prof. J. Natanson in Warschau 246

Doppelsalz von kohlensaurem Kali-Natron; von H. v. Fehling 247

Ueber die Bildung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf pyrogallussaures Kali; nach F. Calvert, S. Cloëz und Boussingault 248

Ueber die Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure; von A. Buchner 249

Ueber die Durchdringbarkeit des Eisens für Gase bei hohen Temperaturen; von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost 254

Ueber die Identität des s. g. Chlorphenyls und des einfach-gechlorten Benzols; von A. Riche 256

Drittes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der Diglycolsäure; von W. Heintz . . 257

Beiträge zur Kenntnifs des Coniins; von Prof. Theodor Wertheim 269

Notiz über das Nitro-Erythroglucin; von J. Stenhouse . . . 302

Vegetationsversuche; von F. Stohmann 303

Untersuchung der *Rubia munjista*, des ostindischen Krapps oder des *Munjeet* des Handels; von J. Stenhouse 325

Ueber zwei neue Zersetzungsproducte aus dem Guajakharz; von H. Hlasiwetz und L. Barth 346

Ueber einen neuen, dem Orcin homologen Körper; von Denselben 354

Ueber die Verbrennung des Eisens in comprimirtem Sauerstoffgas; von E. Frankland 359

Ueber die in den Früchten von *Gingko biloba* enthaltenen Säuren; von A. Béchamp 364

Seite
Chemisch - geologische Untersuchungen des devonischen Kalksteins und seiner Umwandlungsproducte aus der Umgebung von Gießen; von Dr. Carl Huber 365
Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Monochloressigsäure; von P. de Wilde 372
Eigenschaften des Kupferchlorürs; von F. Wöhler 373
Bemerkung bezüglich der specifischen Wärme zusammengesetzter Gase; von H. Buff 375

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXX. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über organische Säuren;

von *Aug. Kekulé*.

VIII. Nebenproducte der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure.

Bei der Darstellung der Bibrombernsteinsäure durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser wird, wie ich in einem früheren Abschnitt dieser Mittheilungen erwähnte *), eine beträchtliche Menge von Nebenproducten erhalten, die alle in Wasser weit löslicher sind, als die Bibrombernsteinsäure. Unter diesen Nebenproducten habe ich verschiedene wohlcharacterisirte Säuren aufgefunden, von welchen ich hier zunächst drei beschreiben will. Die eine hat die Zusammensetzung der zweifach-gebromten Maleïnsäure und mag *Bibrommaleïnsäure* genannt werden. Die beiden anderen haben die Formel der einfach-gebromten Maleïnsäure, sie sind isomer mit den zwei Säuren, die ich früher als Monobrommaleïnsäure und als Isobrommaleïnsäure beschrieben habe; ich will sie vorläufig als *Metabrommaleïnsäure* und *Parabrommaleïnsäure* bezeichnen.

*) Diese Annalen Supplementbd. I, 354.

In Betreff der Darstellung dieser Säuren beschränke ich mich auf wenige Angaben, da mir eine ausführliche Beschreibung der systematischen Krystallisationen, durch welche jene Nebenproducte getrennt wurden, nicht geeignet erscheint.

Bei der Bereitung der Bibrombernsteinsäure hatte ich den halbfesten Röhreninhalt mit Wasser zerrieben und die feste Bibrombernsteinsäure von dem flüssigen Theil getrennt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde dann zur Hälfte eingedampft, die beim Erkalten ausfallenden Krystalle wurden weggenommen, die Mutterlauge wieder zur Hälfte eingedampft, u. s. f. Jede der so erhaltenen Krystallisationen wurde wieder in siedendem Wasser gelöst und durch allmäliges Eindampfen und wiederholtes Erkaltenlassen in verschiedene Fractionen zerlegt, die dann nochmals einer fractionirenden Krystallisation unterworfen wurden, u. s. w. In welchen Krystallisationen die zu beschreibenden Säuren enthalten waren, wird wohl am Einfachsten verständlich, wenn ich die Bezeichnungen angebe, deren ich mich während der Versuche bediente : die Metabrommaleïnsäure findet sich wesentlich in der Krystallisation A. IV. b; die Parabrommaleïnsäure in den Krystallen A. III. c. β.

Während des Eindampfens dieser Flüssigkeiten entweicht, namentlich wenn dieselben einigermafsen concentrirt geworden sind, viel Bromwasserstoffsäure und aufserdem Bibrommaleïnsäure, die mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. Ich habe daher die Concentration der letzten Mutterlauge in einer Retorte vorgenommen und die überdestillirende Flüssigkeit auf Bibrommaleïnsäure verarbeitet.

Bibrommaleïnsäure.

Die Bibrommaleïnsäure findet sich, wie oben erwähnt, neben viel Bromwasserstoffsäure, in der bei der Concentration der

letzten Mutterlaugen überdestillirenden Flüssigkeit. Da dieses Destillat aufser der Bibrommaleïnsäure keinen anderen festen Körper enthält, so kann die Säure durch freiwilliges Verdunsten daraus gewonnen werden. Die gröfste Menge der zu meinen Versuchen verwendeten Säure war auf diese Weise dargestellt. Ich hatte die Flüssigkeit über gebrannten Kalk und Schwefelsäure unter eine Glasglocke gestellt und mehrere Monate sich selbst überlassen. Nach vollständigem Verdunsten fanden sich feine, zu grofsen Halbkugeln vereinigte Nadeln von reiner Bibrommaleïnsäure. Da die Säure in Aether sehr löslich ist, so kann man auch das wässerige Destillat mit Aether schütteln, die Aetherlösung abheben und verdunsten; man erhält so dieselben Krystalle.

Die Bibrommaleïnsäure bildet weifse, zu Warzen vereinigte, etwas biegsame Nadeln. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether ausnehmend löslich. Sie schmilzt bei 112° und destillirt bei stärkerer Hitze, wie es scheint ohne Zersetzung zu erleiden. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

1) 0,4830 Grm. gaben 0,3054 Grm. Kohlensäure und 0,0394 Grm. Wasser.

0,4052 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt, gaben 0,5566 Grm. Bromsilber und 0,0030 Grm. Silber.

2) 0,3756 Grm. gaben 0,2363 Grm. Kohlensäure und 0,0302 Grm. Wasser.

0,3768 Grm. gaben 0,5176 Grm. Bromsilber und 0,0032 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden	
			1)	2)
$Є_4$	48	17,52	17,24	17,15
H_2	2	0,73	0,90	0,89
Br_2	160	58,39	58,98	59,08
$Ѳ_4$	64	23,36	—	—
	274	100,00.		

Von den Salzen der Bibrommaleïnsäure habe ich bis jetzt nur das Silbersalz und das Bleisalz untersucht; alle übrigen Salze scheinen in Wasser leicht löslich zu sein.

Bibrommaleïnsaures Silber. — Die wässerige Lösung der Bibrommaleïnsäure erzeugt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen körnig-krystallinischen Niederschlag. Werden verdünnte Lösungen angewandt, so entsteht die Fällung erst allmälig und das Salz setzt sich in feinen glänzenden Nadeln ab. Es ist selbst in siedendem Wasser wenig löslich, löst sich aber in überschüssiger Bibrommaleïnsäure und kann aus der bei seiner Fällung entstehenden Mutterlauge durch Erhitzen und Erkaltenlassen umkrystallisirt werden, ohne dafs Bromsilber entsteht.

1) 0,5476 Grm. gaben 0,1990 Grm. Kohlensäure und 0,0060 Grm. Wasser.

0,4290 Grm., mit Bromwasserstoff gefällt, gaben 0,3163 Grm. Bromsilber und 0,0089 Grm. Silber.

2) 0,1862 Grm. gaben 0,1344 Grm. Bromsilber und 0,0050 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden	
			1)	2)
C_4	48	9,84	9,91	—
Br_2	160	32,78	—	—
Ag_2	216	44,27	44,41	44,14
O_4	64	13,11	—	—
H_0	—	—	0,12	—
	488	100,00.		

Das bibrommaleïnsaure Silber besitzt eine Eigenschaft, die mir nicht ohne Interesse scheint und die, so weit ich weifs, bei stickstofffreien Substanzen nur höchst ausnahmsweise beobachtet worden ist; es explodirt nämlich beim Erhitzen mit starkem Knall und es detonirt beim Schlag mit derselben Heftigkeit wie Knallsilber. Diese Eigenschaft findet bis zu einem gewissen Grad ihre Erklärung in der Zusam-

mensetzung des Salzes; es enthält nämlich geradeauf die Elemente von Bromsilber plus Kohlenoxyd :

$$ΘC_4Br_2Ag_2Θ_4 = 2\,AgBr + 4\,ΘΘ.$$

Bibrommaleïnsaures Blei. — Bleizucker bringt in wässeriger Bibrommaleïnsäure einen weifsen Niederschlag hervor, der sich in überschüssiger Bibrommaleïnsäure und bei Gegenwart von viel Wasser auch in überschüssigem Bleizucker löst. Diese Lösungen werden von Alkohol krystallinisch gefällt. Das Salz löst sich etwas in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in mikroscopischen Nadeln aus.

1,6882 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0736 Grm., es entspricht diefs : 4,36 pC.

Die Formel : $Θ_4Br_2Pb_2Θ_4$, $H_2Θ$ verlangt 3,62 pC.

Für $1^1/_2$ $H_2Θ$ berechnen sich 5,33 pC.; das Bleisalz enthält daher wohl 1 Mol. Krystallwasser.

0,3120 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1974 Grm. schwefelsaures Bleioxyd; woraus :

gefunden	43,23 pC. Blei.
Die Formel $Θ_4Br_2Pb_2Θ_4$ verlangt	43,22 pC. Blei.

Das bibrommaleïnsaure Blei explodirt beim Erhitzen; beim Schlag dagegen brennt es ohne Geräusch ab.

Die Bildung der Bibrommaleïnsäure bleibt vorerst unerklärt. Sie kann entweder durch Substitution aus vorher erzeugter Monobrommaleïnsäure entstehen; oder sie kann, was mir wahrscheinlicher scheint, neben Bromwasserstoffsäure, durch Zersetzung von Tribrombernsteinsäure gebildet werden :

$$Θ_4H_3Br_3Θ_4 = HBr + Θ_4H_2Br_2Θ_4.$$

Metabrommaleïnsäure.

Die Darstellung dieser Säure aus den Nebenproducten der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure wurde oben angedeutet. Sie bildet völlig farblose und durchsichtige, grofse, wohlausgebildete Krystalle, die dem rhombischen System anzugehören scheinen und im Habitus mit den ge-

wöhnlichen Formen des Schwerspaths einige Aehnlichkeit zeigen. Die Metabrommaleïnsäure schmilzt bei 126 bis 127°; sie verflüchtigt sich langsam schon bei 100°; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich.

1) 0,2990 Grm. (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0,2678 Grm. Kohlensäure und 0,0424 Grm. Wasser.

0,3814 Grm. gaben 0,3604 Grm. Bromsilber und 0,0068 Grm. Silber.

2) 0,4048 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,3624 Grm. Kohlensäure und 0,0584 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden	
			1)	2)
C_4	48	24,62	24,42	24,41
H_3	3	1,54	1,57	1,60
Br	80	41,02	41,52	—
O_4	64	32,82	—	—
	195	100,00.		

Metabrommaleïnsaures Silber. — Die wässerige Lösung der Metabrommaleïnsäure wird von salpetersaurem Silberoxyd nicht gefällt; bei Zusatz von etwas Ammoniak entsteht ein weifser käsiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen etwas löst, ohne Bromsilber abzuscheiden. Beim Erkalten fällt nur wenig Salz in undeutlichen Krystallen aus.

0,5240 Grm. dieses Silbersalzes, mit Bromwasserstoffsäure gefällt, gaben 0,4660 Grm. Bromsilber und 0,0080 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden
C_4	48	11,73	—
H	1	0,25	—
Br	80	19,56	—
Ag_2	216	52,81	52,62
O_4	64	15,65	—
	409	100,00.	

Metabrommaleïnsaures Blei. — Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Metabrommaleïnsäure Bleizucker, so entsteht sogleich ein weifser Niederschlag, der in überschüssiger

Säure nicht löslich und schon bei Zusatz des ersten Tropfens der Bleizuckerlösung beständig ist. Wird, ehe überschüssiger Bleizucker zugegen ist, gekocht, so löst sich der Niederschlag nicht auf, aber er wird körniger. Setzt man dagegen überschüssigen Bleizucker zu und kocht dann, so entsteht eine klare Lösung und es scheiden sich beim Erkalten deutliche, meist zu Sternen vereinigte Krystalle ab. In viel überschüssigem Bleizucker ist das Salz selbst in der Kälte löslich.

2,7272 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0532 Grm., entsprechend 1,9 pC. Es scheint mir danach wahrscheinlich, dafs das Salz kein Krystallwasser enthält; die Formel : $C_4HBrPb_2O_4$, $^1/_2 H_2O$ verlangt 2,2 pC. Wasser.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Bleisalzes gab folgende Resultate :

1) 0,6482 Grm. gaben 0,2838 Grm. Kohlensäure und 0,0238 Grm. Wasser.

0,6594 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt, gaben 0,3022 Grm. Bromsilber und 0,0054 Grm. Silber.

0,4494 Grm. gaben 0,3398 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

2) 0,4934 Grm. gaben 0,2152 Grm. Kohlensäure und 0,0192 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden	
			1)	2)
C_4	48	12,00	11,94	11,90
H	1	0,25	0,41	0,43
Br	80	20,00	20,10	—
Pb_2	207	51,75	51,66	—
O_4	64	16,00	—	—
	400	100,00.		

Parabrommaleïnsäure.

Die in oben angegebener Weise erhaltene Parabrommaleïnsäure bildete grofse, schwach gelb gefärbte Krystalle, die wie es scheint dem triklinometrischen System angehören.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren wurden kleinere farblose Krystalle erhalten.

Die Parabrommaleïnsäure schmilzt bei 172°; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,3866 Grm. gaben 0,3488 Grm. Kohlensäure und 0,0576 Grm. Wasser.

0,4476 Grm. gaben 0,4264 Grm. Bromsilber und 0,0036 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden
C_4	48	24,62	24,60
H_3	3	1,54	1,65
Br	80	41,02	41,14
O_4	64	32,82	—
	195	100,00.	

Parabrommaleïnsaures Silber. — Die wässerige Lösung der Parabrommaleïnsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd direct einen schweren körnig-krystallinischen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser etwas löst. Er ist in verdünnter Salpetersäure leicht löslich; die Lösung kann gekocht werden ohne Bromsilber abzuscheiden.

0,6082 Grm. gaben 0,2596 Grm. Kohlensäure und 0,0176 Grm. Wasser.

0,4730 Grm., mit Bromwasserstoffsäure gefällt, gaben 0,4180 Grm. Bromsilber und 0,0080 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden
C_4	48	11,73	11,64
H	1	0,25	0,32
Br	80	19,56	—
Ag_2	216	52,81	52,45
O_4	64	15,65	—
	409	100,00.	

Parabrommaleïnsaures Blei. — Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Parabrommaleïnsäure Bleizucker, so entsteht ein beim Umschütteln verschwindender Niederschlag;

das Bleisalz ist also in überschüssiger Säure löslich. Wird sobald der Niederschlag beständig zu werden anfängt erwärmt, so entsteht eine klare Lösung, aus welcher beim Erkalten ein körniges nicht krystallinisches Salz ausfällt. Durch überschüssigen Bleizucker wird das Salz selbst in der Kälte leicht gelöst; Alkohol erzeugt in dieser Lösung einen flockigen Niederschlag, der bald schwer und krystallinisch wird.

Bleiessig fällt aus der wässerigen Lösung der Parabrommaleïnsäure weiſse Flocken, die beim Kochen harzartig zusammenballen und gelb werden, während sich ein geringer Theil löst.

1,1392 Grm. des durch Alkohol gefällten krystallinischen Salzes verloren bei 110° 0,0946 Grm. Das Salz enthält demnach zwei Molecüle Krystallwasser :

gefunden	8,30 pC.
berechnet aus : $Є_4HBrPb_2Θ_4$, 2 $H_2Θ$	8,26 pC.

0,2938 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,2226 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	berechnet		gefunden
$Є_4$	48	12,00	—
H	1	0,25	—
Br	80	20,00	—
Pb_2	207	51,75	51,78
$Θ_4$	64	16,00	—
	400	100,00.	

Die im Vorhergehenden über die *Metabrommaleïnsäure* und die *Parabrommaleïnsäure* zusammengestellten Beobachtungen zeigen, daſs beide Säuren dieselbe Zusammensetzung besitzen, daſs sie aber durch ihre Eigenschaften sich wesentlich von einander unterscheiden. Beide Säuren sind ferner

isomer mit den zwei Körpern, die ich früher als *Monobrommaleïnsäure* *) und als *Isobrommaleïnsäure* **) beschrieben habe.

Die Metabrommaleïnsäure hat zwar nahezu denselben Schmelzpunkt wie die Monobrommaleïnsäure, aber beide Säuren unterscheiden sich nicht nur durch die Krystallform, sondern, wie ich mich durch vergleichende Versuche speciell überzeugt habe, auch durch das Verhalten ihrer Silber- und Bleisalze. Das Silbersalz der aus Bibrombernsteinsäure dargestellten Monobrommaleïnsäure löst sich nämlich leicht in siedendem Wasser und bildet beim Erkalten wohlausgebildete Krystalle. Die wässerige Lösung der Monobrommaleïnsäure giebt mit Bleizucker einen anfangs verschwindenden, also in überschüssiger Säure löslichen Niederschlag. Wird wenn der Niederschlag beständig geworden ist gekocht, so löst er sich leicht auf und es scheidet sich beim Erkalten ein körniges, nicht krystallinisches Pulver aus. Von viel Bleizucker wird das Salz auch in der Kälte leicht gelöst. Alkohol erzeugt in dieser Lösung einen amorphen, auch beim Stehen nicht krystallinisch werdenden Niederschlag.

Die aus Isobibrombernsteinsäure dargestellte Isobrommaleïnsäure unterscheidet sich von den drei anderen isomeren Modificationen zunächst durch ihren Schmelzpunkt und dann wesentlich dadurch, daſs ihr Silbersalz sich beim Kochen sehr leicht unter Abscheidung von Bromsilber zersetzt.

Man kennt demnach vier isomere Säuren von der Zusammensetzung der einfach-gebromten Maleïnsäure. Drei derselben erzeugen sehr beständige Silbersalze und nur die vierte, die Isobrommaleïnsäure, liefert ein Silbersalz, welches leicht unter Bildung von Bromsilber zersetzt wird. Ich halte es für ungeeignet,

---

*) Diese Annalen Suppl. I, 368.

**) Daselbst Suppl. II, 91.

jetzt schon die Hypothesen mitzutheilen, durch welche man sich die Isomerie dieser vier Säuren erklären kann. Die Betrachtungen, welche ich früher über die Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure, so wie der aus beiden entstehenden Bromadditionsproducte veröffentlicht habe, deuten den Weg an, der zur Erklärung dieser neuen Isomerieen führt.

In Betreff der Bildung dieser isomeren Säuren will ich noch Folgendes erwähnen.

Die Monobrommaleïnsäure entsteht aus der der Fumarsäure entsprechenden Bibrombernsteinsäure durch Austritt von Bromwasserstoff; die Isobrommaleïnsäure wird in derselben Weise aus der der Maleïnsäure entsprechenden Isobibrombernsteinsäure erzeugt.

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Modificationen der Brommaleïnsäure entstehen vermuthlich aus vorher gebildeter Monobromäpfelsäure durch Austritt von Wasser:

$$\mathrm{C_4H_5BrO_5 = H_2O + C_4H_3BrO_4}.$$

Die Monobromäpfelsäure selbst erzeugt sich wahrscheinlich durch Einwirkung von Wasser auf Bibrombernsteinsäure:

$$\mathrm{C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = C_4H_5BrO_5 + HBr}$$

und ich hoffe sie aus den bei der Bereitung der Bibrombernsteinsäure erhaltenen Nebenproducten abscheiden zu können.

IX. Einwirkung von Bromwasserstoff auf mehratomige Säuren.

Vor einigen Jahren habe ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Thatsache gelenkt, dafs in der Glycolsäure und der mit ihr homologen Milchsäure die zwei typischen Wasserstoffatome nicht völlig gleichwerthig sind, insofern das eine leicht durch Metalle vertretbar ist, das andere da-

gegen nicht *). Diese Ansicht ist seitdem von allen Chemikern, welche über diesen Gegenstand gearbeitet oder geschrieben haben, angenommen worden, und wenn sie häufig als von Wurtz **) herrührend hingestellt wird, so thut diefs der Ansicht selbst keinen Abtrag; ebensowenig wie sie dadurch eine wesentliche Veränderung erfährt, dafs andere Chemiker dieselben Ideen in anderer Weise durch rationelle Formeln darstellen, als ich selbst es gethan hatte; und ebensowenig wie die Ansichten, die ich im Allgemeinen über die Verbindungsweise der die Molecüle zusammensetzenden Atome ausgesprochen habe, dadurch wesentlich geändert werden, dafs man von „chemischer Structur" oder von „topographischer Lagerung der Aequivalente" spricht.

In der Milchsäure und der Glycolsäure sind also zwei Atome typischen, d. h. nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs vorhanden. Das eine derselben zeigt, veranlafst durch den im Radical befindlichen, d. h. vollständig an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff, genau das Verhalten wie der typische

*) Vgl. Verhandlungen des naturh.-medic. Vereins zu Heidelberg, 8. Februar 1858; Chem. Centralbl. 1858, 292 und diese Annalen CV, 286.

**) Alle Abhandlungen von Wurtz, in welchen derselbe eine Ansicht über die Formel und die Basicität der Milchsäure ausspricht, sind neuer als die eben citirte Mittheilung (vgl. bes. Compt. rend. XLVI, 1228, Juni 1858; Ann. chim. phys. LV, 466 (1859); LIX, 161). Die Bemerkungen von Wurtz „über die Basicität der Säuren" (Ann. chim. phys. LVI, 342) sind zudem später veröffentlicht als die erste Lieferung meines Lehrbuchs. Sie enthalten überdiefs kaum etwas mehr als meine erste Mittheilung über diesen Gegenstand; sie constatiren nur die Thatsache, ohne für dieselbe eine Erklärung zu versuchen. In einer späteren Abhandlung (Ann. chim. phys. LXVII, 105, 1863) giebt dann Wurtz dieselbe Erklärung, die von mir schon in der ersten Lieferung meines Lehrbuchs (Mai 1859) mitgetheilt worden war (vgl. bes. S. 130, 131 u. 174).

Wasserstoff der Essigsäure, das andere dagegen verhält sich wie der typische Wasserstoff der Alkohole. Mit anderen Worten, die eine Seite des Milchsäuremoleküls verhält sich wie eine Säure, die andere Seite dagegen wie ein Alkohol. Alle über die Glycolsäure und Milchsäure bekannten Thatsachen stehen, wie ich an einem anderen Orte ausführlich gezeigt habe *), mit dieser Anschauung in Uebereinstimmung; es schien mir indessen geeignet, für dieselbe noch eine weitere Stütze beizubringen.

Man weifs, dafs einer der am meisten characteristischen Unterschiede der Alkohole und der Säuren darin besteht, dafs die Alkohole bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure, unter Austritt von Wasser, Chloride oder Bromide erzeugen, z. B. :

$$Є_2H_6Ѳ + HBr = H_2Ѳ + Є_2H_5Br,$$

während bei den Säuren dieselbe Reaction genau in umgekehrtem Sinn verläuft, so nämlich, dafs das Chlorid oder Bromid durch Wasser zersetzt werden, indem die zugehörige Säure gebildet wird, z. B. :

$$Є_2H_3Ѳ . Br + H_2Ѳ = HBr + Є_2H_4Ѳ_2.$$

Wenn nun für die Glycolsäure und die Milchsäure die eine Seite des Moleküls sich wie ein Alkohol verhält, so müfsten diese Säuren bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure dasselbe Verhalten zeigen wie die Alkohole; sie müfsten also, unter Verlust von Wasser, die zugehörigen Bromide liefern. Diese Bromide sind aber bekanntlich identisch mit den Bromsubstitutionsproducten der Essigsäure und der Propionsäure. Dieselben Körper, die man seither als Substitutionsproducte aus Essigsäure erhalten hat, mufsten also als Aetherarten aus Glycolsäure und Milchsäure darstellbar sein :

Glycolsäure : $Є_2H_4Ѳ_3 + HBr = H_2Ѳ + Є_2H_3BrѲ_2$ = Bromessigsäure

Milchsäure : $Є_3H_6Ѳ_3 + HBr = H_2Ѳ + Є_3H_5BrѲ_2$ = Brompropionsäure.

---

*) Lehrbuch der organischen Chemie I, S. 731 ff.

Dieselben Betrachtungen sind natürlich auf alle der Milchsäure und der Glycolsäure ähnlich constituirten Säuren anwendbar; also auf alle diejenigen mehratomigen Säuren, deren Basicität geringer ist als ihre Atomigkeit.

Für die zweibasisch-dreiatomige Aepfelsäure z. B. war die Bildung der Monobrombernsteinsäure zu erwarten :

Aepfelsäure : $\Theta_4H_6\Theta_5 + HBr = H_2\Theta + \Theta_4H_5Br\Theta_4$ = Monobrombernsteinsäure.

In ähnlicher Weise hätte aus der zweibasisch-vieratomigen Weinsäure, in welcher zwei alkoholische Wasserstoffatome enthalten sind, Bibrombernsteinsäure gebildet werden können :

Weinsäure : $\Theta_4H_6\Theta_6 + 2\,HBr = 2\,H_2\Theta + \Theta_4H_4Br_2O_4$ = Bibrombernsteinsäure.

Die Versuche, die ich bis jetzt angestellt habe, haben die eben ausgesprochene Vermuthung für die Glycolsäure, die Milchsäure und die Aepfelsäure bestätigt. Aus der Weinsäure dagegen habe ich nicht Bibrombernsteinsäure, sondern vielmehr Monobrombernsteinsäure erhalten. Ich lasse diese letztere Reaction für den Augenblick unerklärt, werde aber in einer nächstfolgenden Mittheilung, in welcher die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf organische Säuren besprochen werden soll, zeigen, dafs die Bildung der Monobrombernsteinsäure aus Weinsäure völlig der Bildung der Monojodpropionsäure aus Glycerinsäure analog ist.

Ich habe mich seither vorzugsweise und fast ausschliefslich der Bromwasserstoffsäure bedient, aber ich habe wenigstens qualitativ nachgewiesen, dafs die Chlorwasserstoffsäure eine ganz entsprechende Reaction zeigt.

1) *Darstellung von Bromwasserstoffsäure.*

Zur Ausführung meiner Versuche habe ich eine kalt gesättigte Lösung von völlig reiner Bromwasserstoffsäure

benutzt. Wenn die Versuche überhaupt beweisend sein sollten, so mufste namentlich eine Verunreinigung mit Bromphosphor aufs Sorgfältigste vermieden werden. Ich fand nun bald, dafs alle zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure empfohlenen Methoden entweder eine zu verdünnte Säure oder ein unreines Präparat liefern, und ich habe daher zur folgenden Methode meine Zuflucht genommen, die zwar in der Ausführung etwas langwierig ist, nach welcher aber immerhin mit verhältnifsmäfsig geringer Mühe beliebig grofse Mengen völlig reiner Bromwasserstoffsäure dargestellt werden können.

Man bereitet sich zunächst reines Phosphorbromür, zersetzt dasselbe durch Wasser und fängt das entweichende Bromwasserstoffsäuregas in Wasser oder in wässeriger Bromwasserstoffsäure auf, so dafs eine kalt gesättigte Lösung entsteht. Die so dargestellte Säure enthält noch viel Bromphosphor; sie wird daher erhitzt und das entweichende Gas in Wasser oder reiner destillirter Bromwasserstoffsäure aufgefangen. Die rückständige Lösung dient zu einer neuen Darstellung; entweder, direct, zur Absorption des aus Bromphosphor dargestellten Gases, oder, nach Destillation, zur Bereitung der reinen gesättigten Lösung.

Da der Apparat, dessen ich mich bediente, bei allen ähnlichen Operationen zweckmäfsige Verwendung findet, so will ich ihn etwas näher beschreiben. Er ist aus Fig. 1 auf Tafel I leicht verständlich. Ein bei *a* eingeschobenes Stückchen Glasstab dient als Ventil und ermöglicht tropfenweises Zufliefsen des Wassers. Die in die Woulfe'schen Flaschen eintauchenden Pipetten versehen den Dienst von Sicherheitsröhren; sie sind durch Caoutchoucstopfbüchsen verschiebbar und werden so gestellt, dafs sie eben die Oberfläche der Flüssigkeit berühren *).

*) Bei allen Operationen, bei welchen Salzsäure oder sonst lästige

Das Phosphorbromür erhält man leicht, indem man beide Elemente in trockenem Schwefelkohlenstoff löst, die Bromlösung langsam in die Phosphorlösung einfliefsen läfst und dann destillirt. Bei verschiedenen Darstellungen wurde, je nach der Form des Apparats, der Siedepunkt zu 169 bis 172° gefunden. Diese verschiedenen beobachteten Siedepunkte entsprechen nahezu dem corrigirten Siedepunkt 175°.

2) *Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Milchsäure.*

Wird Milchsäure in einem Strom von gasförmiger Bromwasserstoffsäure erhitzt, zuletzt bis 180 bis 200°, so destillirt etwas Brompropionsäure über. Weit vortheilhafter ist es, Milchsäure mit etwas mehr als dem gleichen Volum kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren zwei bis drei Tage im Wasserbad zu erhitzen. Das Product wird dann zweckmäfsig mit alkoholfreiem Aether geschüttelt, die Aetherlösung abgehoben und nach Verdunsten des Aethers destillirt. Bei Rectification des über 180° übergehenden Antheils erhält man bei 202 bis 204° reine Brompropionsäure. Die niedriger siedenden Theile enthalten schon viel Brompropionsäure, die durch nochmalige Rectification zum Theil gewonnen werden kann. (In dem bei 197 bis 200° siedenden Theil wurden bei verschiedenen Bestimmungen 50,8 pC. Brom gefunden.)

Beim Oeffnen der Röhren bemerkt man bisweilen einen starken Druck; das entweichende Gas ist reines Kohlenoxyd, ohne Beimengung von Kohlensäure. Wird der Röhreninhalt

---

und leicht absorbirbare Gase entweichen, bediene ich mich seit längerer Zeit eines ähnlichen Apparates, der leicht in wenig Augenblicken improvisirt werden kann. Statt der Pipetten dient eine weitbauchige Retorte, deren Hals geradezu in einen Tubulus einer Woulfe'schen Flasche eingesteckt wird (Fig. 2).

direct destillirt, so gehen mit den Wasserdämpfen einige Tropfen einer bromhaltigen, angenehm riechenden Flüssigkeit über, deren Natur nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Vielleicht zerfällt ein Theil der Milchsäure nach der Gleichung :

$$C_3H_6O_3 + 2\,HBr = C_2H_4Br_2 + CO + 2\,H_2O.$$

Wendet man zum Ausziehen des Productes käuflichen, also alkoholhaltigen Aether an, so erhält man bei der Destillation viel Brompropionsäureäther und fast keine Säure; offenbar weil die Brompropionsäure bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure sehr leicht ätherificirt wird.

Brompropionsäure. — Die aus Milchsäure dargestellte Brompropionsäure siedet bei 202° (corrigirt 205°,5); sie erstarrt in einem Kältegemisch (— 17°) zu einer strahligkrystallinischen Masse.

Bei der Analyse wurde gefunden :

0,4268 Grm. gaben 0,3704 Grm. Kohlensäure und 0,1324 Grm. Wasser.

0,4377 Grm. gaben 0,5112 Grm. Bromsilber und 0,0140 Grm. Silber.

(Zu dieser Bestimmung wurde die Substanz in einem dünnwandigen Kügelchen gewogen, dieses in einem Stöpselglas, welches mit reiner, aus Natriumamalgam dargestellter Natronlauge gefüllt war, zerbrochen und nachher Natriumamalgam eingetragen.)

	berechnet		gefunden
C_3	36	23,53	23,67
H_5	5	3,27	3,45
Br	80	52,29	52,07
O_2	32	20,91	—
	153	100,00.	

Die Monobrompropionsäure liefert mit Natriumamalgam leicht *Propionsäure.* Das Silbersalz dieser gab folgende analytische Resultate :

0,4340 Grm. gaben 0,3136 Grm. Kohlensäure und 0,1098 Grm. Wasser.

0,4140 Grm. gaben 0,3242 Grm. Chlorsilber und 0,0032 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden
C_3	36	19,89	19,71
H_5	5	2,76	2,81
Ag	108	59,67	59,74
O_2	32	17,68	—
	181	100,00.	

Wird die Monobrompropionsäure mit Zinkoxyd gekocht und die filtrirte Flüssigkeit eingedampft, so krystallisirt beim Erkalten *milchsaures* Zinkoxyd.

1,2828 Grm. dieses Zinksalzes verloren bei 100° 0,2330 Grm.

Das Salz enthält demnach, wie das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure, $1^1/_2$ Molecüle Krystallwasser.

Gefunden	18,16
Berechnet aus : $C_3H_5ZnO_3$, $1^1/_2$ H_2O	18,18.

0,6002 Grm. des bei 100° getrockneten Zinksalzes gaben 0,1998 Grm. Zinkoxyd.

	berechnet		gefunden
C_3	36	29,61	—
H_5	5	4,11	—
Zn	32,6	26,81	26,75
O_3	48	39,47	—
	121,6	100,00.	

Bringt man Monobrompropionsäure mit einer alkoholischen Ammoniaklösung zusammen und erwärmt einige Zeit im Wasserbad, so scheiden sich neben Bromammonium lange weifse Nadeln von *Alanin* aus. Da das Alanin an seinen Eigenschaften leicht kenntlich ist, so habe ich mich mit einer Stickstoffbestimmung begnügt.

0,1798 Grm. gaben 0,2022 Grm. Platin.

Daraus berechnen sich	15,94 pC. Stickstoff.
Das Alanin enthält	15,73 pC. „

3) *Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Glycolsäure.*

Die Glycolsäure erzeugt bei Einwirkung von Bromwasserstoff leicht Monobromessigsäure. Da die Bromessigsäure hinlänglich bekannt und die Glycolsäure eine verhältnifsmäfsig kostbare Substanz ist, habe ich den Versuch nur in kleinem Mafsstab angestellt.

Krystallisirte, aus Alkohol dargestellte Glycolsäure wurde mit kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure zwei Tage lang im Wasserbad erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und der Rückstand destillirt. Bei 205 bis 208° ging reine, schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrende Monobromessigsäure über.

Ich habe die so dargestellte Bromessigsäure nicht analysirt, aber ich habe nachgewiesen, dafs sie bei Behandlung mit Natriumamalgam Essigsäure erzeugt, dafs sie beim Kochen mit Aetzkalk glycolsauren Kalk liefert und dafs sie bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung leicht Glycocoll bildet.

In Betreff der Glycolsäure kann ich die Bemerkung nicht unterdrücken, dafs ich nach den bis jetzt bekannten Thatsachen die Annahme, die aus Alkohol dargestellte Glycolsäure sei verschieden von der aus Chloressigsäure bereiteten, nicht für berechtigt halte *). Dabei will ich aber die *Möglichkeit* der Existenz isomerer Glycolsäuren durchaus nicht in Abrede stellen, und wenn die Thatsache einmal festgestellt ist, so wird es zur Aufgabe der Wissenschaft, für sie eine Erklärung zu suchen, wo möglich auf dem Wege des Experiments, wie es Wislicenus mit so schönem Erfolg für die Milchsäuren gethan hat.

---

*) Vgl. Kolbe, diese Annalen CXXVII, 159.

Die Ansicht, dafs beide Glycolsäuren verschieden seien, stützt Drechsel *) einerseits auf seine eigenen Beobachtungen über die aus Alkohol dargestellte Säure, andererseits aber auf die Angaben anderer Chemiker. Er sagt : „Die Glycolsäure aus Alkohol bildet bei freiwilligem Verdunsten regelmäfsige schöne Krystalle. Die krystallisirte Säure hält sich an trockener oder nicht zu feuchter Luft unverändert; an sehr feuchter Luft zerfliefst sie. Man konnte sie bei trockener Witterung mehrere Tage an offener Luft stehen lassen, ohne dafs sie zerflofs, höchstens wurde sie oberflächlich feucht.“ Er fügt bei : „Kekulé beschreibt die aus der Monochloressigsäure abgeleitete, durch Verdampfen im Wasserbad concentrirte Glycolsäure als eine in grofsen, strahliggruppirten Krystallen anschiefsende, ausnehmend zerfliefsliche Verbindung.“

Man wird diese Unterschiede wohl kaum für hinlänglich halten können, um beide Glycolsäuren für verschieden zu erklären. Die aus Chloressigsäure dargestellte Säure wird auch nicht direct flüssig, sondern zunächst feucht; und wenn eine Substanz, wie die Glycolsäure aus Alkohol, die Eigenschaft besitzt, in einigen Tagen, selbst bei trockener Witterung, feucht zu werden, so nennt man das gewöhnlich zerfliefslich. Ich habe beide Glycolsäuren mehrfach nebeneinander gesehen und bis jetzt keinen Unterschied wahrnehmen können. Die Säure aus Alkohol bildet, wenn man sie im Wasserbad eindampft, eine strahlig-krystallinische Masse, die von der aus Chloressigsäure dargestellten Glycolsäure nicht zu unterscheiden ist. Ob beide Säuren dennoch verschieden sind, kann nur durch sorgfältige vergleichende Versuche nachgewiesen werden.

---

*) Diese Annalen CXXVII, 150.

Wie nöthig es ist, bei allen Fragen nach der Identität oder Verschiedenheit gleich zusammengesetzter Substanzen vergleichende Versuche anzustellen, statt sich auf die Angaben Anderer zu berufen, zeigen wohl hinlänglich die folgenden Citate. „Der furfurinsaure (pyroschleimsaure) Baryt krystallisirt aus der heifsen wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen Nadeln; er ist in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich" (Kolbe, Lehrbuch II, 372). „Pyroschleimsaures Baryum; in Weingeist und Wasser leicht lösliche kleine Krystalle" (Limpricht, Lehrbuch S. 529). Und doch sind beide Angaben richtig, d. h. sind ohne Irrthum aus den Originalabhandlungen entnommen, aber sie rühren von verschiedenen Beobachtern her.

4) *Einwirkung von Bromwasserstoff auf Aepfelsäure.*

Für die Darstellung der Monobrombernsteinsäure aus Aepfelsäure ist es zweckmäfsig, nicht zu viel Bromwasserstoffsäure anzuwenden. Wird nämlich Aepfelsäure mit einer gröfseren Menge rauchender Bromwasserstoffsäure erhitzt, so geht sie schon bei 100° vollständig in Fumarsäure über. Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Aepfelsäure erfolgt leicht bei 100°; sie ist bei Anwendung gröfserer Mengen in drei bis vier Tagen beendigt. Wird das Gemenge auf 110 oder 120° erhitzt, so tritt tiefergehende Zersetzung ein, wodurch viel Kohlenoxyd und Kohlensäure gebildet und die Röhren häufig zerschmettert werden. Ob bei dieser Zersetzung ein organisches Bromid entsteht, konnte ich nicht nachweisen. Ich erhielt bei allen Versuchen etwas Aethylbromid, welches aus Aepfelsäureäthyläther herrührt, der offenbar durch die Darstellung der käuflichen Aepfelsäure beigemischt ist. Aus demselben Grunde wurde auch bei Destillation dieser Aepfelsäure neben Fumarsäure und Maleïnsäure im Destillat stets etwas Fumarsäureäthyläther erhalten.

Die besten Verhältnisse zur Darstellung der Monobrombernsteinsäure aus Aepfelsäure sind folgende. Möglichst trockene Aepfelsäure wird mit dem gleichen Volum kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure drei bis vier Tage im Wasserbad erhitzt. Nach beendigter Reaction findet man die Röhren mit grauen, zu Warzen vereinigten Krystallen erfüllt. Man trennt diese Krystalle von dem flüssigen Theil und krystallisirt aus heifsem Wasser, zweckmäfsig unter Zusatz von etwas Thierkohle, um. Aus den Mutterlaugen kann durch alkoholfreien Aether noch etwas Monobrombernsteinsäure ausgezogen werden. Man kann auch den Röhreninhalt direct mit Aether behandeln und die beim Verdunsten sich abscheidenden Krystalle aus Wasser umkrystallisiren.

Die aus Aepfelsäure dargestellte Monobrombernsteinsäure bildet kleine Krystalle, die zu Warzen oder bei gröfseren Mengen zu harten Krusten vereinigt sind. Ich mufs es vor der Hand unentschieden lassen, ob sie mit der Monobrombernsteinsäure, die ich früher aus Bernsteinsäure dargestellt habe*), identisch ist, oder nicht. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich. 1 Theil Säure löst sich bei 15°,5 in 5,2 Theilen Wasser (zur Löslichkeitsbestimmung wurden 5,2600 Grm. einer bei 15°,5 gesättigten Lösung mit Natriumamalgam zersetzt; man erhielt 0,7904 Grm. Bromsilber und 0,0060 Grm. Silber).

Die Monobrombernsteinsäure schmilzt bei 159 bis 160°. Sie entwickelt bei dieser Temperatur langsam, bei stärkerer Hitze rasch, Bromwasserstoffsäure und geht in Fumarsäure über. Sie zersetzt sich also ganz ähnlich wie die Aepfelsäure, aus welcher sie erhalten wurde; aber während die Aepfelsäure Wasser verliert, entwickelt die Brombernsteinsäure Bromwasserstoff.

---

*) Diese Annalen CXVII, 125.

Aepfelsäure $\Theta_4H_6\Theta_5 = H_2\Theta + \Theta_4H_4\Theta_4$ = Fumarsäure.
Monobrombernsteinsäure $\Theta_4H_5Br\Theta_4 = HBr + \Theta_4H_4\Theta_4$ „ „

Auch bei dieser Zersetzung verhält sich also die Monobrombernsteinsäure wie der Bromwasserstoffäther der Aepfelsäure und das Entstehen von Fumarsäure kann mit der Bildung von Aethylen aus Alkohol und aus Aethylbromid verglichen werden :

Alkohol $\Theta_2H_6\Theta = H_2\Theta + \Theta_2H_4$ = Aethylen.
Aethylbromid $\Theta_2H_5Br = HBr + \Theta_2H_4$ „ „

Die krystallisirte Monobrombernsteinsäure enthält kein Krystallwasser. Die Analyse gab folgende Resultate :

1) 0,3144 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,2794 Grm. Kohlensäure und 0,0776 Grm. Wasser.
0,4204 Grm. gaben 0,3760 Grm. Bromsilber und 0,0140 Grm. Silber.

2) 0,3848 Grm. gaben 0,3476 Grm. Kohlensäure und 0,0928 Grm. Wasser.
0,2854 Grm. gaben 0,2552 Grm. Bromsilber und 0,0052 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden	
			1)	2)
Θ_4	48	24,37	24,24	24,63
H_5	5	2,54	2,74	2,68
Br	80	40,61	40,53	39,42
Θ_4	64	32,48	—	—
	197	100,00.		

Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht die Monobrombernsteinsäure leicht in Bernsteinsäure über. Die so erhaltene Bernsteinsäure scheint mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure identisch zu sein. Sie hat dasselbe Ansehen, dieselbe Löslichkeit und denselben Schmelzpunkt. (Bei beiden beginnt das Schmelzen bei 176° und ist bei 180° vollständig.)

0,4510 Grm. gaben 0,6712 Grm. Kohlensäure und 0,2112 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_4	48	40,68	40,59
H_6	6	5,08	5,20
O_4	64	54,24	—
	118	100,00.	

Die aus Aepfelsäure dargestellte Monobrombernsteinsäure wird durch Silberoxyd mit derselben Leichtigkeit zersetzt, wie die Monobrombernsteinsäure aus Bernsteinsäure. Trägt man in die wässerige Lösung frisch gefälltes Silberoxyd ein, so entsteht schon in der Kälte augenblicklich Bromsilber; wird viel Silberoxyd angewandt und zuletzt erhitzt, so krystallisirt aus der filtrirten Flüssigkeit äpfelsaures Silber. Die aus diesem Filtrat dargestellte Aepfelsäure hat viel Aehnlichkeit mit der gewöhnlichen inactiven Aepfelsäure. Sie krystallisirt leichter wie gewöhnliche Aepfelsäure, ist in Wasser weniger löslich und nicht zerfliefslich. Sie schmilzt nicht bei 100°. Bei verschiedenen Bestimmungen fand ich den Schmelzpunkt 112 bis 115°, während Pasteur den Schmelzpunkt der inactiven Aepfelsäure zu 133° angiebt. Ich halte diese Verschiedenheit indefs nicht für hinlänglich festgestellt, um beide Säuren bestimmt für verschieden zu erklären, um so mehr, da ich auch für Aepfelsäure, die aus inactiver Asparaginsäure dargestellt war, den Schmelzpunkt niedriger fand als 133°. Ich habe diesen Gegenstand, als nicht in den Plan vorliegender Untersuchung gehörig, bis jetzt nicht weiter verfolgt, beabsichtige aber, die auf verschiedene Weise dargestellten Monobrombernsteinsäuren und die aus ihnen entstehenden Aepfelsäuren später sorgfältig zu vergleichen. Das Bleisalz der neuen Aepfelsäure verhält sich wie das der inactiven Säure; es ballt beim Erhitzen mit Wasser, oder wenigstens mit der überschüssigen Bleizucker enthaltenden Mutterlauge, harzartig zusammen, u. s. w.

Wird Monobrombernsteinsäure mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak behandelt, so entstehen amidartige Verbindungen, von welchen eine mit Asparaginsäure identisch zu sein scheint; ich werde über diese Reaction später ausführlichere Mittheilung machen.

Ich mufs schliefslich noch erwähnen, dafs die aus optisch wirksamer Aepfelsäure dargestellte Monobrombernsteinsäure und die aus ihr regenerirte Aepfelsäure optisch unwirksam sind. Da die Monobrombernsteinsäure aus der Aepfelsäure durch eine einfache Reaction und bei niedriger Temperatur erzeugt wird, da sie ihrer Bildung nach als Bromwasserstoffäther der Aepfelsäure angesehen werden mufs, so durfte man hoffen, in ihr das Drehungsvermögen der Aepfelsäure wiederzufinden. Eben so hatte die Erwartung, dafs die aus ihr regenerirte Aepfelsäure mit der ursprünglich angewandten Säure identisch, also optisch wirksam sein werde, eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Ich hatte mich sogar der Hoffnung hingegeben, aus ihr die optisch wirksame Modification der Bernsteinsäure zu erhalten, deren Existenz Pasteur vor einiger Zeit für wahrscheinlich erklärt hat. Der Versuch hat leider meinen Erwartungen nicht entsprochen. Für die Monobrombernsteinsäure und die aus ihr dargestellte Aepfelsäure konnte keine Ablenkung des polarisirten Lichtes beobachtet werden, obgleich für beide eine 200 Millimeter lange Schicht einer 15procentigen Lösung angewandt wurde.

5) Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche, zusammengenommen mit den schon früher bekannten Thatsachen, lassen wohl darüber keinen Zweifel, dafs die Monobromessigsäure zur Glycolsäure, die Brompropionsäure zur Milchsäure und die Monobrombernsteinsäure zur Aepfelsäure genau in derselben Beziehung stehen, wie das einfach-bromwasserstoffsaure Glycol zum Glycol, wie das Monobromhydrin zum

Glycerin und wie das Aethylbromid zum Alkohol. Dieselben Thatsachen zeigen, dafs die Beziehungen zwischen Glycolsäure und Essigsäure, zwischen Milchsäure und Propionsäure und zwischen Aepfelsäure und Bernsteinsäure genau dieselben sind, wie diejenigen, welche das Glycerin mit dem Propylglycol oder das Glycol mit dem Alkohol verknüpfen. Sie zeigen endlich, dafs das Glycocoll für die Glycolsäure, das Alanin für die Milchsäure und die Asparaginsäure für die Aepfelsäure genau dasselbe sind, was das Aethylamin für den Alkohol. Wenn man also, wie diefs von manchen Chemikern geschieht, die Glycolsäure als Oxyessigsäure, die Milchsäure als Oxypropionsäure und die Aepfelsäure als Oxybernsteinsäure ansehen, wenn man das Glycocoll als Amidoessigsäure, das Alanin als Amidopropionsäure und die Asparaginsäure als Amidobernsteinsäure betrachten will : so mufs auch das Glycol für Oxyäthylalkohol und der Alkohol selbst für Oxyäthylwasserstoff gehalten werden und man mufs eben so das Aethylamin als Amidoäthylwasserstoff betrachten.

Um verständlicher zu werden will ich diese verschiedenen Betrachtungsweisen für einzelne Beispiele durch Formeln ausdrücken.

Man kann, wie ich früher zeigte und wie es jetzt wohl von den meisten Chemikern geschieht, die Alkohole und die von ihnen sich ableitenden Säuren etwa in folgender Weise nach Oxydationsreihen ordnen :

C_3H_8 Propylwasserstoff.		
C_3H_8O Propylalkohol	$C_3H_6O_2$ Propionsäure.	
$C_3H_8O_2$ Propylglycol	$C_3H_6O_3$ Milchsäure	$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure.
$C_3H_8O_3$ Glycerin	$C_3H_6O_4$ Glycerinsäure	$C_4H_6O_5$; u. s. w. Aepfelsäure.

Will man diese Körper durch *typische* Formeln darstellen, die gleichzeitig ihre Beziehungen und bis zu einem gewissen Grad ihr Verhalten ausdrücken, so kommt man etwa zu folgenden Formeln, in welchen der alkoholische Wasserstoff über das Radical, der durch Metalle vertretbare Wasserstoff der Säuren unter das Radical gesetzt ist :

$C_3H_7 . H$
Propylwasserstoff.

$\left.\begin{array}{r}H\\ C_3H_7\end{array}\right\}\Theta$
Propylalkohol

$\left.\begin{array}{r}C_3H_5\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta$
Propionsäure.

$\left.\begin{array}{r}H_2\\ C_3H_6\end{array}\right\}\Theta_2$
Propylglycol

$\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\ C_3H_4\Theta\end{array}\right\}\Theta\\ \left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$
Milchsäure

$\left.\begin{array}{r}C_4H_4\Theta_2\\ H_2\end{array}\right\}\Theta_2$
Bernsteinsäure.

$\left.\begin{array}{r}H_3\\ C_3H_5\end{array}\right\}\Theta_3$
Glycerin

$\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H_2\\ C_3H_3\Theta\end{array}\right\}\Theta_2\\ \left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$
Glycerinsäure

$\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\ C_4H_3\Theta_2\end{array}\right\}\Theta\\ \left.\begin{array}{r}H_2\end{array}\right\}\Theta_2\end{array}$
Aepfelsäure.

Für diejenigen amidartigen Verbindungen, bei deren Bildung der alkoholische Wasserstoff, oder, besser ausgedrückt, der alkoholische Wasserrest $H\Theta$, eine Rolle spielt, führt dasselbe Princip beispielsweise zu folgenden Formeln :

$\left.\begin{array}{r}H\\ H\\ C_3H_7\end{array}\right\}N$
Propylamin

$\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\ H\\ C_3H_4\Theta\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$
Alanin

$\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\ H\\ C_4H_3\Theta_2\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}H_2\end{array}\right\}\Theta_2\end{array}$
Asparaginsäure.

Man kann nun die sauerstoffreicheren Säuren auch durch eine Art von Substitution aus den an Sauerstoff ärmeren Säuren herleiten; man kann sie als *Oxysäuren* betrachten. Der Wasserrest $H\Theta$ wird dann nicht typisch geschrieben, er tritt vielmehr, als Radical, substituirend in das Radical derjenigen Säure ein, die als Ausgangspunkt des Vergleichs dient. Man hat z. B. :

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$
Propionsäure

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$
Bernsteinsäure

$$\left.\begin{matrix}C_3H_4(H\Theta)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$
Oxypropionsäure
(Milchsäure)

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3(H\Theta)\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$
Oxybernsteinsäure
(Aepfelsäure).

In derselben Weise können die oben erwähnten amidartigen Verbindungen als Amidosubstitutionsproducte (Amidosäuren) betrachtet werden. Etwa :

$$\left.\begin{matrix}C_3H_4(H_2N)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$
Amidopropionsäure
(Alanin)

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3(H_2N)\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$
Amidobernsteinsäure
(Asparaginsäure).

Man kann diese Formeln natürlich in den mannigfachsten Formen schreiben, ohne dafs der Gedanke, um welchen es sich hier handelt, geändert wird. Das Wesentliche ist nämlich nur, dafs man den Wasserrest $H\Theta$ und den Ammoniakrest H_2N nicht so darstellt, wie man es bei den Formeln anderer Körper thut, dafs man sie vielmehr substituirend in andere Radicale einführt.

Eine solche Betrachtungsweise ist nun an sich vollständig berechtigt. Es ist Sache des Geschmacks und der Uebereinkunft, ob man den Wasserrest oder den Ammoniakrest in typischer oder in sonst welcher Weise darstellen will. Wenn man aber für gewisse Fälle sich eines gewissen Princips bedient, so mufs für alle analogen Fälle dasselbe Princip in Anwendung gebracht werden. Will man die Milchsäure als Oxypropionsäure, die Glycerinsäure als Dioxypropionsäure und die Aepfelsäure als Oxybernsteinsäure ansehen, u. s. w.: so mufs, aus denselben Gründen, das Propylglycol als Oxypropylalkohol und das Glycerin als Dioxypropylalkohol angesehen werden :

Propylalkohol	$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_3\text{H}_7\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}$
Oxypropylalkohol (Propylglycol)	$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_3\text{H}_6(\text{HΘ})\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}$
Dioxypropylalkohol (Glycerin)	$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_3\text{H}_5(\text{HΘ})_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ}$.

Bei vollständig consequenter Durchführung desselben Princips mufs sogar der Propylalkohol selbst als Oxypropylwasserstoff angesehen werden und das Propylglycol und Glycerin werden zu Dioxy- und Trioxypropylwasserstoff :

Propylwasserstoff	$\text{Ɵ}_3\text{H}_8$
Oxypropylwasserstoff (Propylalkohol)	$\text{Ɵ}_3\text{H}_7(\text{HΘ})$
Dioxypropylwasserstoff (Propylglycol)	$\text{Ɵ}_3\text{H}_6(\text{HΘ})_2$
Trioxypropylwasserstoff (Glycerin)	$\text{Ɵ}_3\text{H}_5(\text{HΘ})_3$.

Ganz in derselben Weise mufs die Ansicht, das Alanin sei Amidopropionsäure, die Asparaginsäure Amidobernsteinsäure, u. s. w., bei consequenter Anwendung des ihr zu Grunde liegenden Princips dazu führen, das Propylamin als Amidopropylwasserstoff anzusehen :

Amidopropylwasserstoff (Propylamin)	$\text{Ɵ}_3\text{H}_7(\text{H}_2\text{N})$.

Ob man beim Schreiben der chemischen Formeln sich des einen oder des anderen Princips bedienen will, ob man typische oder Substitutionsformeln schreiben will, diefs ist Sache des Geschmacks und der Uebereinkunft, dabei aber auch der Zweckmäfsigkeit; abwechselnd aber bald das eine, bald das andere Princip in Anwendung zu bringen, wo es sich um thatsächlich analoge Fälle handelt, ist nach den Grundsätzen der Logik unzulässig. Eine Behandlung der Chemie nach solchen wechselnden Principien läfst sich einem geographischen Atlas vergleichen, in welchem alle Blätter richtig, aber nach verschiedenem Mafsstab und verschiedenen

Projectionen gezeichnet sind, so dafs sie nebeneinander geleg kein zusammenhängendes Ganze bilden.

Ich wiederhole, was ich früher gelegentlich der Sulf - säuren sagte *) : „In welcher Weise man thatsächliche Analogieen in Formeln ausdrückt, ist schliefslich von wenig Bedeutung; nöthig aber ist es, dafs man nicht da Gegensätze zu sehen vermeint, wo Analogieen stattfinden, und defshalb halte ich es für unzulässig, für einzelne Körpergruppen ausschliefslich die eine, für andere ausschliefslich die andere Schreibweise zu gebrauchen und so offenbare Analogieen in verschiedener Weise auszudrücken."

6) *Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Weinsäure.*

Ich habe oben schon erwähnt, dafs bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Weinsäure nicht, wie man wohl hätte erwarten dürfen, Bibrombernsteinsäure, sondern vielmehr Monobrombernsteinsäure erhalten wird. Ich hatte Weinsäure mit kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure anfangs im Wasserbad, später auf 110 und 120° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich starker Druck; durch Aether konnte eine geringe Menge einer krystallisirbaren Säure ausgezogen werden, die sich in ihren Eigenschaften, so weit diefs bei wenig Substanz beurtheilt werden kann, nicht von der aus Aepfelsäure dargestellten Monobrombernsteinsäure unterscheidet.

0,3083 Grm. gaben 0,2764 Grm. Kohlensäure und 0,0732 Grm. Wasser.

0,1780 Grm. gaben 0,1614 Grm. Bromsilber und 0,0056 Grm. Silber.

---

*) Diese Annalen CIV, 149.

	berechnet		gefunden
C_4	48	24,37	24,44
H_5	5	2,54	2,63
Br	80	40,61	40,90
O_4	64	32,48	—
	197	100,00.	

Traubensäure verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure wie Weinsäure; es wird ebenfalls eine kleine Menge einer in Aether löslichen Säure erzeugt, die nach einer Brombestimmung Monobrombernsteinsäure ist.

Ich lasse die Bildung der Monobrombernsteinsäure aus Weinsäure und Traubensäure vorerst unerklärt, werde aber demnächst auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Untersuchungen über das Orcin;

von *V. de Luynes* *).

Das Orcin wurde 1829 durch Robiquet entdeckt, welcher zugleich einige Eigenschaften desselben kennen lehrte. Es war dann der Gegenstand bemerkenswerther Arbeiten von Dumas, Schunck, Stenhouse, Gerhardt, Laurent, Strecker u. A.

Wenn in der chemischen Geschichte des Orcins, obgleich dasselbe durch so bedeutende Chemiker untersucht wurde, doch noch einige Lücken sich finden, so mufs man den Grund hierfür namentlich in der Seltenheit dieser Substanz und dem hohen Preise derselben suchen, wie diefs auch einige der eben genannten Chemiker erklärten.

*) Compt. rend. LVII, 161.

Ich mufste mich also zunächst mit der Darstellung des Orcins beschäftigen, und es ist mir, durch Zersetzung der Erythrinsäure mit Kalk unter verstärktem Druck bei 150°, gelungen, Orcin unter Umständen zu erhalten, wo so zu sagen die ganzen Kosten sich auf den Preis der zur Gewinnung des Orcins dienenden Flechten beschränken, so dafs nun das Orcin, sobald die Anwendung desselben in den Künsten vortheilhaft erscheint, als ein Industrieproduct dargestellt werden kann.

Mehrere Vermuthungen sind bezüglich der chemischen Natur des Orcins ausgesprochen worden. Die meisten Chemiker betrachten es als eine neutrale Substanz; Laurent und Gerhardt haben darauf aufmerksam gemacht, dafs es nach seiner Formel $C_{14}H_8O_4$ mit dem Saligenin isomer sein möge und vielleicht durch irgend welche Umwandlung mit der Salicylreihe in Verband gebracht werden könne; Rosing bemerkt, dafs das Orcin sich sehr der Pyrogallussäure nähert, sowohl nach den Reactionen welche es hervorbringen kann, als nach seiner Entstehungsweise. Endlich sagt Berthelot, dafs dem Orcin seine Stelle zuzukommen scheine entweder unter den zweiatomigen Alkoholen, oder vielleicht eher in eine eigenthümlichen Gruppe von Körpern, die er im Allgemeinen als die *Gruppe der Phenole* bezeichnet, und zu welcher auch die Pyrogallussäure gehören und deren characteristisches Glied die Phenylsäure sein würde.

Die von mir angestellten Versuche haben bis jetzt in der Richtung, das Orcin mit der Salicylreihe in Verband zu bringen, kein genügendes Resultat ergeben; ich bin auch nicht glücklicher gewesen, als ich mit dem Orcin die für die Alkohole characteristischen Reactionen hervorzubringen suchte. Ich habe dann die Eigenschaften des Orcins vergleichungsweise mit denen der Pyrogallussäure untersucht, und die

ersten Resultate der in dieser Richtung angestellten Versuche geben den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung ab.

Wenn sich auch das Orcin gegen Reagenspapiere neutral verhält, so mufs man doch anerkennen, dafs es sich in gewissen Fällen wie eine Säure zu verhalten scheint. Wenn man nämlich getrocknetes kohlensaures Natron in geschmolzenes Orcin einträgt, so findet eine Entwickelung von Kohlensäure statt. Wenn man eine wässerige Orcinlösung in eine Lösung von kieselsaurem Natron giefst, so wird Kieselsäure ausgeschieden. Man kann diesen Versuch in einer noch auffallenderen Weise anstellen, indem man einen Orcinkrystall in eine siedende Lösung von kieselsaurem Natron bringt. Das Orcin scheint sich nicht aufzulösen, aber bei nachheriger Untersuchung des Krystalls sieht man, dafs das Orcin verschwunden und an seine Stelle gallertige Kieselsäure getreten ist. — Diese Neigung, sich wie eine Säure zu verhalten, steht in Uebereinstimmung mit schon früher bekannten Thatsachen; bekanntlich bildet das Orcin mit Bleioxyd eine bestimmte Verbindung, die von Dumas entdeckt und analysirt worden ist.

Das Orcin giebt mit den Lösungen gewisser organischer Basen Niederschläge. Setzt man eine concentrirte wässerige Orcinlösung zu einer concentrirten und schwach sauren Lösung von schwefelsaurem Chinin, so trübt sich die Flüssigkeit; nach einigen Augenblicken sammelt sich am Boden des Gefäfses eine ölartige Substanz an, die man mit etwas Wasser wascht; diese Substanz wird, der trockenen Luft ausgesetzt, fest; sie enthält Orcin und Chinin. Schwefelsaures Cinchonin verhält sich gegen Orcin in derselben Weise. — Unter denselben Umständen giebt die Pyrogallussäure mit schwefelsaurem Chinin einen krystallinischen gelben Niederschlag.

Das Chlor wirkt auf Orcin ein und wandelt es zu einem chlorhaltigen Product um, das von Schunck entdeckt und dann von Stenhouse untersucht worden ist; aber es bildet sich zugleich eine harzartige Substanz, welche die Reinigung jenes Productes hindert, so dafs die Zusammensetzung desselben nicht bestimmt werden konnte. Ich habe das chlorhaltige Product im Zustande der Reinheit dargestellt, indem ich ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure auf das Orcin einwirken liefs; die Analyse führt zu der Formel $C_{14}H_5Cl_3O_4$, und das Product ist somit dreifach-gechlortes Orcin, analog dem dreifach-gebromten Orcin von Laurent und Gerhardt.

Es ist nicht unnütz zu bemerken, dafs die Phenylsäure unter denselben Umständen dreifach-gechlorte Phenylsäure giebt.

Uebergiefst man das Orcin mit reinem Salpetersäurehydrat, so entzündet es sich; wenn man hingegen Orcin in kleinen Portionen zu kalt gehaltener rauchender Salpetersäure setzt, so löst es sich ohne Entwickelung salpetriger Dämpfe, und Wasser scheidet dann aus der Flüssigkeit eine rothe, in Alkalien lösliche Substanz aus.

Bei einer methodischen Untersuchung der Einwirkung der Salpetersäure in verschiedenen Concentrationszuständen auf das Orcin bin ich zu Resultaten gekommen, welche in Beziehung auf die Farbstoffe, die von dem Orcin abgeleitet werden können, Interesse bieten. Bis jetzt sind diese Farbstoffe immer in der Art erhalten worden, dafs man die Flechten oder die der Bildung von Farbstoffen fähigen Bestandtheile derselben der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Ammoniak aussetzte. So hat Robiquet das Orcin in einen Farbstoff umgewandelt, indem er es unter eine Glocke neben ein mit Ammoniakflüssigkeit gefülltes Gefäfs stellte.

Auf diese Art hat auch Dumas das Orceïn dargestellt, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung er ermittelte. Man kann auch eine Lösung von Orcin in Ammoniak der Luft aussetzen; nach zwei bis drei Tagen gesteht die Flüssigkeit zu einer violetten Masse.

Wenn man bei Dumas' Versuch an der Stelle von Ammoniak gewöhnliche Salpetersäure, oder besser 40grädige Salpetersäure anwendet, so dafs man das Orcin bei gewöhnlicher Temperatur der langsamen Einwirkung der Salpetersäuredämpfe aussetzt, so bräunt sich die Oberfläche des Orcins allmälig; nach einigen Tagen sind die Krystalle durch ihre ganze Masse hindurch roth geworden. Das Orcin ist dann zu einem Farbstoff umgewandelt, der seinen Eigenschaften nach von dem Orceïn verschieden zu sein scheint. Das in der angegebenen Weise erhaltene Product ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; es färbt ohne Mitwirkung eines Beizmittels Wolle und Seide roth; durch Ammoniak wird es vorübergehend, durch fixe Alkalien dauernd violett gefärbt; Säuren lassen die violette Lösung in Hellroth übergehen. Dieses Product wird aus seiner wässerigen Lösung durch Chlornatrium ausgeschieden, und löst sich wieder in Wasser auf, wenn das Salz durch Auswaschen entfernt ist. Ich bin mit der genaueren Untersuchung dieser Substanz und der Lösung der Frage beschäftigt, ob sie mit den als Bestandtheile der Orseille oder des Lackmus angegebenen Körpern oder mit anderen Farbstoffen in näherem Verbande steht. Aber ich wollte jetzt schon die bemerkenswerthen Umstände kennen lehren, unter denen sich diese Substanz bildet.

Ich habe diese Versuche in dem Untersuchungs-Laboratorium der Facultät der Wissenschaften zu Paris ausgeführt.

Untersuchungen über Ausdehnung und Zusammendrückung der Gase ohne Aenderung ihres Wärmeinhaltes;

von *Achille Cazain**).

Die Aenderungen, welche Dichtigkeit und Volum eines gasförmigen Körpers durch Ausdehnung oder Zusammendrückung erfahren, lassen sich dadurch, dafs man das betreffende Gas aus einem Behälter vermöge eines Uebergewichtes des Drucks ausströmen läfst, nach zwei Methoden untersuchen :

1) durch Ausflufs in die freie Luft;

2) durch Ausflufs in einen zweiten Behälter.

Beide Verfahrungsweisen sind nach den ersten derartigen Versuchen von Gay-Lussac, von Gay-Lussac und Welter und von Clement und Desormes schon öfter in Anwendung gebracht worden. Auch Cazain hat sich derselben bedient, dabei von der Annahme ausgehend, dafs ein Gas, welches in Folge eines Uebergewichtes an Druck ausströmt, seinen Wärmeinhalt, sobald nur die Ausflufszeit sehr kurz ist, nicht ändert; dafs es also von Aufsen keine Wärme aufnimmt, aber auch nichts nach Aufsen verliert.

Bei der ersten Methode diente als Gasbehälter bald eine Glaskugel, bald ein Zinkcylinder. Erstere hatte 60 Liter Inhalt und war durch einen Hahn verschliefsbar, dessen Durchbohrung in den meisten Fällen 4 Centimeter Weite besafs.

Die Bewegung des Hahns geschah mittelst eines Getriebes, so eingerichtet, dafs es möglich wurde, denselben während eines sehr kleinen Bruchtheils einer Secunde um

---

*) Im Auszug aus Ann. chim. phys. [3] LXVI, 206, mit Bemerkungen von H. Buff.

180^0 zu drehen, d. h. ihn zu öffnen und wieder zu schliefsen. Ein an dem Hahn befestigtes, mit dessen Axe parallel gerichtetes Bleistift drückte während der Drehung des Hahns gegen ein Papierband ohne Ende und beschrieb darauf eine Linie, während das Papierband durch eine geeignete Vorrichtung mit bekannter Geschwindigkeit bewegt wurde. So war ein Mittel gegeben, die Dauer der Oeffnung des Hahns zu ermessen.

Das Uebergewicht des inneren Gasdrucks wurde mittelst eines Hebermanometers gemessen.

Um die Temperatur der Behälterwand möglichst gleichförmig zu erhalten, befand sich die Glaskugel in einem geräumigen Kasten und war darin mit einer dicken Hülle von Sägespänen umgeben.

Der Zinkcylinder hatte nur 30 Liter Inhalt; er war mit doppelten Umfangswänden versehen, und in dem dadurch gebildeten Zwischenraum konnte nach Befinden kaltes Wasser oder auch Wasserdampf circuliren. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, das Verhalten der Gase bei beliebiger, insbesondere auch bei höherer Temperatur zu untersuchen.

Als unmittelbare Beobachtungsresultate bei diesem Verfahren hatte man : den Stand (H) des Barometers; den Druck $(H+h)$ des Gases im Behälter vor Beginn des Ausflusses bei einer Temperatur t^0; endlich den Druck $(H+h')$ nach dem Ausflusse und nachdem die Temperatur t^0 sich wieder hergestellt hatte.

Diese Daten führen zu der Gleichung :

$$\frac{H+h}{H} = \left(\frac{H+h}{H+h'}\right)^m; \qquad (1)$$

bei deren Ableitung jedoch vorausgesetzt werden mufste, dafs das betreffende Gas dem M a r i o t t e'schen, so wie dem G a y - L u s s a c'schen Ausdehnungsgesetze gehorche, und dafs die Zahl m, das Verhältnifs der spec. Wärme bei constantem Druck zur spec. Wärme bei constantem Volum, wenigstens

innerhalb der Grenzen der einem Versuche zugehörigen Drucks- und Temperaturveränderungen constant sei.

Gestützt auf diese Formel und auf eine Reihe von Versuchen, unter sehr verschiedenen Pressungen und Temperaturen angestellt, war es also möglich, den Werth von m und insbesondere den Grad der Beständigkeit dieser Gröfse für Luft und andere Gase zu bestimmen.

Zu solchen Berechnungen läfst sich jedoch die obige Formel nur dann mit Sicherheit gebrauchen, wenn der geöffnete Hahn des Gasbehälters genau in dem Augenblicke geschlossen wurde, da der innere und äufsere Druck sich ins Gleichgewicht der Ruhe gestellt hatten. Denn geschieht der Abschlufs früher, so bleibt der innere Druck im Uebergewicht; h' wird zu grofs gefunden. Blieb der Hahn zu lange offen, so hatte unterdessen eine Erwärmung des im Behälter zurückgebliebenen und abgekühlten Gases durch die Gefäfswände stattgefunden, und in Folge davon ein vermehrter Ausflufs, wodurch der Werth von h' herabgedrückt werden mufste.

Die richtige Auffindung des Gleichgewichtspunktes, zu dessen experimenteller Bestimmung in der Methode kein unmittelbarer Anhaltspunkt gegeben war, wurde noch dadurch sehr erschwert, dafs das ausströmende Gas den dem Aufhören des Ausflusses entsprechenden Druck mit gewonnener Geschwindigkeit erreicht, welche vor dem endlichen Eintritt der Ruhe eine Reihe, allerdings sehr rasch abnehmender Oscillationen im Sinne und im entgegengesetzten Sinne des Ausflusses verursacht.

Cazain suchte diese Schwierigkeiten durch das folgende, ihm eigenthümliche Verfahren zu überwinden.

Jeder einem bestimmten Anfangsdrucke h entsprechende Versuch wurde mehrmals, aber jedesmal bei anderer Dauer der Oeffnung wiederholt. Diese verschiedenen Ausflufszeiten

wurden dann als Abscissen, die zugehörigen Werthe von h', oder richtiger die proportionalen Werthe $\frac{h'}{h}$ als Ordinaten gesetzt, und danach eine Curve construirt. Der vordere Theil dieser Curve, entsprechend der zu geringen Oeffnungsdauer, mufste in der Regel ziemlich steil abfallen, während die Ordinaten des hinteren Theils, abhängig von dem Einflusse der Gefäfswände, nur sehr allmälig abnehmen konnten. Ohne diesen Einflufs würde der hintere Theil sich parallel mit der Abscissenaxe verlaufen müssen. Die Ordinate des Punktes, an dem beide Aeste zusammenstiefsen, entsprach dem richtigen Werthe von h'. Häufig war vor diesem Punkte die Curve gezackt: eine Folge der vorher erwähnten Oscillationen.

Bei der zweiten Versuchsmethode waren zwei Glaskugeln A und B, jede von 60 Liter Inhalt verwendet, beide, um die Temperatur der Behälterwände möglichst gleichförmig zu erhalten, mit dicken Lagen Sägespänen umgeben. Ein Hahn von 4 Centimeter Oeffnung verband beide Behälter. Derselbe liefs sich, ganz so wie bei der ersten Methode beschrieben worden, rasch öffnen und schliefsen. Auch konnte in gleicher Weise wie früher die Dauer der Oeffnung ermittelt werden. Beide Glaskugeln enthielten während eines Versuches von ein und derselben Gasart, bei gleicher Temperatur, aber unter verschiedenem Druck. Dieser Unterschied wurde mittelst eines Hebermanometers gemessen, dessen einer Schenkel mit A, dessen anderer Schenkel mit B in Verbindung stand. Ein zweites Hebermanometer, zu dessen einem Schenkel die äufsere Luft Zutritt hatte, während der andere zu dem Behälter A führte, erlaubte, den ganzen Werth der inneren Pressungen zu bestimmen.

Im Augenblicke der Oeffnung des Hahns strömte die Luft aus einem Behälter in den andern, z. B. aus A in B,

so lange bis sich der Druck in beiden ins Gleichgewicht gestellt hatte. Die dem Gleichgewichtspunkte der Ruhe zugehörige Ausflufszeit wurde wie bei der ersten Methode aus einer Reihe von Versuchen bei gleichem Anfangsdruck aber verschiedener Oeffnungsdauer abgeleitet.

In A hatte sich das Gas während des Ausflusses abgekühlt, in B dagegen erwärmt. Nach dem Abschlufs des Hahns stellte sich die anfängliche Temperatur nach und nach in beiden Behältern wieder her, das Gleichgewicht der Pressungen hörte auf und schliefslich nahm die Flüssigkeit im Differentialmanometer, wie beim Beginn des Versuchs, eine feste Stellung.

Wenn bei einem Versuche das Gas von A nach B geströmt war, so wurde bei einem folgenden gleichartigen Versuche das Uebergewicht des Drucks nach B verlegt, und umgekehrt.

Die zweite Methode bot vor der ersten den Vortheil, dafs Versuche mit ein und derselben Gasmasse beliebig oft wiederholt werden konnten. Auch erlaubte sie, den Einflufs verschiedener Gasdichten bei einerlei Uebergewicht des inneren über den äufseren Druck zu prüfen.

Weithin die wichtigsten Resultate, zu welchen Cazain mittelst dieser Versuchsmethoden gelangt ist, beziehen sich auf die Bestimmung des Werthes m für trockene Luft, für einige andere permanenten Gase und für einen Dampf.

Zur Bestimmung von m nach den Daten der zweiten Methode hat er die Formel

$$\frac{H+h}{H} = \left\{\frac{(H+h)\ H''}{(H''+h')\ H}\right\}^{m} \qquad (2)$$

berechnet. In derselben bedeuten $H+h$ und H die Pressungen in den Behältern A und B vor dem Beginne, $H''+h'$ und H'' die Pressungen nach Beendigung eines Versuchs.

Für diese Formel gelten dieselben Voraussetzungen, welche bei Entwickelung der Formel (1) zu Grunde gelegt waren, und aufserdem war angenommen worden, dafs die Temperaturveränderungen, welche eine Gasmasse durch Dehnung und Zusammendrückung erfährt, für gleiche Gröfse der äufseren Einwirkung ebenfalls gleich seien.

Wir beschränken uns hier auf eine Auswahl der sehr zahlreichen von Cazain mitgetheilten Beobachtungsresultate, welche wir in der Art tabellarisch geordnet haben, dafs der Einflufs der verschiedenen Umstände, unter welchen die Versuche angestellt wurden, sogleich deutlich in die Augen fällt.

Versuche zur Bestimmung des Werthes m.

Trockene Luft. *Erste Methode.*

Nummer des Versuchs	Aeufsere Temperatur	H^{mm}	h^{mm}	h'^{mm}	Dauer der Oeffnung Secunden	m
1	14°,1	754,49	5,53	1,62	0,3	1,411
2	14°,4	749,59	18,36	5,38	0,13	1,420
3	8°,5	746,24	81,70	22,43	0,13	1,398
4 *)	14°,4	753,37	82,78	22,47	0,18	1,393
5 **)	5°,7	742,64	146,78	37,64	0,66	1,378
6 **)	5°,7	759,19	162,94	41,52	0,49	1,400
7 **)	11°,2	753,04	295,54	72,12	0,42	1,382
8 **)	9°,9	725,69	295,94	74,61	0,69	1,401
9	2°,8	745,64	303,32	73,78	0,21	1,383

*) Versuch 4 bezieht sich auf trockene Luft, welche vor dem Ausflusse auf 100° erwärmt war.

**) Bei den Versuchen 5 und 8 betrug die Querschnittsfläche der Ausflufsöffnung nur 272 Quadratmillimeter, bei den Versuchen 6 und 7 betrug dieselbe 545 Quadratmillimeter; bei den anderen und auch bei allen folgenden Versuchen hatte die Durchbohrung des Hahns 4 Centimeter Durchmesser.

Trockene Luft. *Zweite Methode.*

Nummer des Vers.	Aeufsere Temp.	$H+h^{mm}$	$H''+h'^{mm}$	h^{mm}	h'^{mm}	Dauer der Oeffnung	m
10	8°,2	760,99	756,06	14,24	4,23	0,19	1,424
11	10°,4	750,18	744,83	14,69	3,75	0,27	1,400
12	8°,2	744,41	739,18	15,51	4,54	0,31	1,414
13	10°,5	752,39	634,55	304,68	75,07	0,25	1,320
14	7°,8	756,89	460,01	694,42	116,36	0,42	1,132
15	10°,2	463,27	457,86	15,80	4,66	0,27	1,419
16	8°,5	744,62	739,21	15,21	4,36	0,34	1,403
17	8°,2	1078,97	1073,70	14,89	4,30	0,39	1,404

Andere Gase. *Erste Methode.*

Namen des Gases	Aeufsere Temperatur	H^{mm}	h^{mm}	h'^{mm}	Dauer der Oeffnung Secunden	m
Kohlensäure	19,4	751,34	13,81	3,19	0,22	1,300
	18,7	751,64	52,38	11,57	0,30	1,296
Aetherdampf *)	11,7	741,39	14,90	1,14	0,25	1,085
	11,2	737,19	15,76	1,56	0,85	1,111
	11,8	739,54	19,72	1,28	0,03	1,070
	11,2	737,14	18,10	1,72	1,30	1,107

*) Der Aetherdampf, bei gewöhnlichem Siedepunkte in den Zinkcylinder geleitet, war dort auf 100° erwärmt worden und befand sich folglich im ungesättigten Zustande.

Zweite Methode.

Namen des Gases	Aeufsere Temperatur	$H+h^{mm}$	$H''+h'^{mm}$	h^{mm}	h'^{mm}	Dauer der Oeffnung	m
Sauerstoff	12,5	758,86	754,06	13,78	4,05	0,20	1,416
Stickstoff	13,2	755,67	750,85	13,61	4,09	0,19	1,430
	11,2	740,71	735,27	16,06	4,63	0,21	1,405
Wasserstoff	10,7	767,81	763,14	13,31	3,81	0,10	1,400
Kohlenoxyd	19,8	773,95	768,39	15,71	4,49	0,15	1,400
	19,5	767,06	761,50	15,15	4,13	0,25	1,375
Kohlensäure	14,7	771,27	766,14	13,13	3,05	0,28	1,302
Stickstoff-oxydul	21,2	782,91	777,83	13,54	3,05	0,24	1,290
Ammoniak	22,4	760,78	754,75	14,96	3,78	0,23	1,338
	23,4	786,43	781,37	14,17	3,54	0,23	1,388
Oelerzeugendes Gas	18,4	773,87	768,07	14,12	2,88	0,29	1,257
Schweflige Säure	22,3	772,33	766,44	14,87	3,16	0,26	1,278
	21,6	766,90	760,97	14,66	3,17	0,35	1,276

Aus den Beobachtungen, deren Haupttresultate in den beiden ersten dieser Tabellen niedergelegt sind, erhält man eine neue und sehr umfassende Bestätigung für die Richtigkeit der aus der Geschwindigkeit des Schalls in der Luft abgeleiteten Zahl $m = 1,415$, *für den Fall, dafs trockene Luft nur wenig ausgedehnt oder zusammengedrückt wird*; und zwar gilt dieses Gesetz nicht blofs für Luft von atmosphärischer Pressung und gewöhnlicher Temperatur, sondern auch für ausgedehntere und verdichtetere (Versuche 15 bis

17), so wie für erwärmte (Versuche 3 und 4) Luft, wenigstens innerhalb der Grenzen eines Drucks von 450 bis 1100 Millimeter und einer Erwärmung bis zu 100°.

Wenn jedoch der Dichtigkeitsunterschied zwischen der in einem Behälter comprimirten und der äufseren Luft beträchtlich ist, wenn derselbe eine Druckhöhe von 15^{mm} übersteigt, so scheint der Werth von m bei zunehmender Geschwindigkeitshöhe h der ausströmenden Luft allmälig abzunehmen. In der That ist diefs die Folgerung, welche Cazain aus den Ergebnissen seiner Versuche gezogen hat. Aus seinen Beobachtungen über Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd hat er geschlossen, dafs das Verhältnifs m der spec. Wärmen dieser Gase mit demjenigen der trockenen atmosphärischen Luft übereinstimme.

Die übrigen gasförmigen Körper, welche er untersucht hat, waren nicht ganz frei von beigemengter Luft. Um auf den hieraus entspringenden Fehler Rücksicht zu nehmen, hat er bei diesen Gasen eine Correction nach der Regel der Mengungen angebracht, ohne übrigens über das Verhältnifs der Verunreinigung Näheres anzugeben. Nur bei dem von ihm verwendeten ölerzeugenden Gase ist diese Berichtigung wegen mangelnder Kenntnifs seiner Zusammensetzung unterlassen worden.

In der folgenden Tabelle sind die corrigirten Werthe von m mit den entsprechenden von Dulong und von Masson gefundenen Zahlen zusammengestellt. Die letzte Spalte, welche die theoretisch *) berechneten Werthe von m enthält, haben wir zugefügt :

---

*) Diese Annalen CXV, 306.

Namen der Gase	Cazain	*m* Aus der Schallgeschwindigkeit abgeleitet		berechnet
		Dulong	Masson	
Luft	1,41	1,421	1,4148	1,415
Sauerstoff	1,41	1,415	1,4148	1,415
Stickstoff	1,41		1,4148	1,415
Wasserstoff	1,41	1,407	1,4148	1,415
Kohlenoxyd	1,41	1,428	1,4248	1,415
Kohlensäure	1,291	1,338	1,2886	1,277
Ammoniak	1,328		1,3146	1,207
Stickstoffoxydul	1,285	1,343	1,2813	1,277
Schweflige Säure	1,262		1,2619	1,276
Oelerzeugendes Gas	1,257	1,240	1,2708	1,138
Aetherdampf	1,079		1,0544	1,055

Die experimentellen Untersuchungen Cazain's, von welchen vorliegend ein Auszug gegeben ist, zeigen nicht nur das Gepräge ungewöhnlicher Sachkenntnifs in der Anordnung, sondern sie scheinen auch mit eben so viel Fleifs als Umsicht ausgeführt worden zu sein. Sie liefern daher einen wichtigen Beitrag zur Kenntnifs des Verhaltens gasförmiger Körper bei der Ausdehnung und Zusammendrückung, wenn sie auch in der Hauptsache nur dazu dienen können, bereits früher gemachte Erfahrungen und Annahmen zu bestätigen.

Als wesentlich neu tritt aus diesen Untersuchungen nur die Beobachtung hervor, welche Cazain gemacht zu haben glaubt, dafs der Werth von m bei zunehmender Stärke einer plötzlich eintretenden Verdichtung oder Ausdehnung eines Gases sich vermindere. Indessen gerade diese Annahme können wir durch die dafür beigebrachten Belege, so zahlreich dieselben sind, nicht als erwiesen ansehen. Denn abgesehen davon, dafs dieselbe unverträglich scheint mit der bisher allgemein als bewiesen angesehenen und durch

Cazain's Versuche innerhalb ziemlich weiter Grenzen bestätigten Unabhängigkeit der Zahl m von der Dichtigkeit und Temperatur eines vollkommen gasförmigen Körpers, gestatten die von Cazain adoptirten Methoden auch noch eine andere, wie wir glauben wahrscheinlichere Erklärung des beobachteten Verhaltens. Beide Methoden sind nämlich mit einer Fehlerquelle behaftet, die wenn auch für geringe Werthe von h ohne Bedeutung, doch bei grofsen Druckhöhen eines ausströmenden Gases nicht ohne Einflufs bleiben konnte.

Dieselben Erwägungen, aus welchen die Gleichung (1)

$$\frac{H+h}{H} = \left(\frac{H+h}{H+h'}\right)^m$$

hervorging, führen, mit Rücksicht auf die Temperaturveränderung, welche durch Zusammendrückung oder Ausdehnung der Luft vor sich geht, zu dem Ausdrucke:

$$273 + T = (273 + t)\left(\frac{H+h'}{H+h}\right)^{m-1}, \qquad (3)$$

in welchem t die anfängliche, T die durch plötzliche Dehnung oder Zusammendrückung veränderte Temperatur bedeutet.

Berechnet man mittelst dieser Formel beispielsweise die bei den Versuchen 10 und 14, in Folge der Ausströmung trockener Luft aus einem in einen anderen Behälter eingetretenen Temperaturerniedrigungen, so ergiebt sich, dafs in dem einen Falle, da die Spannkraft um 10^{mm} gesunken war, die Temperatur von $8^0,2$ auf $6^0,6$ herabging, während im anderen Falle, als die Spannkraft sich um 578^{mm} verminderte, eine Temperaturerniedrigung von $+ 7^0,8$ bis zu $- 44^0,6$ eintrat.

Cazain, wie oben erwähnt wurde, setzt als eine Grundlage seiner Berechnungen, dafs bei der Kürze der Ausflufszeit eine merkliche Wärmeeinwirkung der Gefäfswände auf das ausströmende Gas nicht stattgefunden habe. Diese An-

nahme ist ohne Zweifel gerechtfertigt bei allen Versuchen, bei welchen die Temperatur des ausfliefsenden Gases nur um einen ganz geringen Betrag gesunken war. Aber andererseits läfst sich nicht in Abrede stellen, dafs ein Fehler, der in einem gewissen Falle, weil sein Einflufs sehr gering war, der Beobachtung entging, gleichwohl bei 40- bis 50facher Vergröfserung mefsbar werden konnte.

Die Formeln (1) und (2) führen beide, wie Cazain gezeigt hat, zu dem nämlichen Annäherungsausdrucke

$$m = \frac{h}{h - h'}.$$

Derselbe deutet an, dafs für ein gegebenes h jede Verminderung von h' den Werth m zu klein erscheinen läfst. Es bedeutet h' den Spannungsunterschied, wenn nach dem Abschlufs des Hahns das Gleichgewicht der Temperatur sich wieder hergestellt hat. Bezüglich der ersten Versuchsmethode hat Cazain selbst darauf hingewiesen, dafs h' bis zu der theoretisch richtigen Gröfse sich nicht erheben kann, wenn die durch den Ausflufs ausgedehnte und abgekühlte Luft Wärme von Aufsen bereits vor dem Abschlusse des Hahns aufnehmen konnte. Die Gefahr eines solchen Wärmezuflusses ist sehr grofs, weil bei jedem Versuche eine verhältnifsmäfsig geringe Luftmasse an zahllosen Punkten mit der Masse der Gefäfswände in Berührung steht. Die Gröfse ihres Einflusses verhält sich direct wie die Berührungszeit und wie der Temperaturunterschied. Den einen dieser Factoren gelang es allerdings auf einen äufserst kleinen Bruchtheil zurückzuführen, der andere aber, dessen Schädlichkeit gerade bei den grofsen Ausflufsgeschwindigkeiten mehr und mehr hervortreten mufste, liefs sich nicht beseitigen.

Die nach der ersten Methode gefundenen Werthe von m weichen so wenig von einander ab, dafs die Unterschiede die Grenzen der vorkommenden Beobachtungsfehler (man

vergleiche Versuche 5 und 8 oder 6 und 7) kaum übersteigen. Wäre z. B. bei Versuch Nr. 5, welcher den kleinsten Werth von m zeigt, h' um $2^{mm},5$ höher gefunden worden, so würde sich ergeben haben $m = 1,415$.

Auffallendere Abnahmen des Werthes m bei zunehmender Druckhöhe zeigen allerdings die Versuche der zweiten Methode, und diese sind es hauptsächlich, auf welche Cazain seine Folgerung stützt. Bei diesem Verfahren strömte die Luft aus einem Behälter in einen anderen. In dem letzteren mufste folglich die bereits darin vorhandene Luft verdichtet und ihre Temperatur über diejenige der Behälterwände erhoben werden. Je gröfser dieser Unterschied wurde, eine um so bedeutendere Menge der erzeugten Compressionswärme konnte schon während der Versuchsdauer in die Behälterwand eintreten. Das hierdurch verminderte Anwachsen der Spannung im zweiten Behälter mufste bis zum endlichen Eintritte des Gleichgewichts eine Vermehrung der Ausflufsmenge herbeiführen. Dieser störende Einflufs der Wände des zweiten Behälters gesellte sich also zu dem der Wände des ersten Behälters, um den Werth h' herabzudrücken. So erklärt es sich z. B., dafs während aus Versuch Nr. 9 nach der ersten Methode $m = 1,383$ gefunden wurde, Nr. 13 nach der zweiten Methode zu dem bedeutend niedrigeren Werthe $m = 1,320$ führte. Augenscheinlich eignet sich die zweite Methode zu Versuchen unter bedeutenden Spannungsunterschieden weit weniger gut, als die erste Methode.

Vor mehreren Jahren hat Weifsbach*) Versuche über die Bestimmung der Verhältnifszahl m mitgetheilt, die Cazain unbekannt geblieben zu sein scheinen. Verdichtete Luft befand sich in einem kupfernen Kessel von $4^2/_3$ Cubikmeter Inhalt. Ein Manometer zeigte den inneren Druck p. Durch

*) Polytechnisches Centralblatt 1860, Januar, S. 35.

augenblickliches Oeffnen eines Hahns, in welchen ein cylindrisches Ansatzrohr von 4 Centimeter Weite ausging, konnte ein Theil der Luft herausgelassen werden. Der Stand des Manometers sank dadurch auf p', erhob sich aber nach und nach, indem die abgekühlte innere Luft die frühere Temperatur wieder annahm, auf p''. Aus diesen drei Messungen wurde m abgeleitet. Das Verfahren ist, wie man sieht, im Wesentlichen übereinstimmend mit der ersten Versuchsmethode Cazain's. Während jedoch das gröfste Reservoir, welches dieser anwendete, nicht mehr als 60 Liter Inhalt hatte, arbeitete jener mit einem Luftvolum von 4666 Liter. Die Gefahr eines störenden Einflusses der Gefäfswände während der Oeffnung des Hahns war also wenn nicht verschwunden, doch viel weniger grofs.

Zwei Versuche lieferten die folgenden Resultate :

p^{mm}	p'^{mm}	p''^{mm}	m
1452,2	1323,2	1359,2	1,400
1359,2	1228,2	1264,2	1,399.

Weifsbach hat nichts darüber bemerkt, ob die von ihm untersuchte Luft ausgetrocknet war.

Buff.

Ueber einige Umwandlungen der Oxalsäure;

von *A. H. Church* *).

Wenn man Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser auf oxalsaures Natrium einwirken läfst, so finden einige bemerkenswerthe Wirkungen statt. Beschleunigt man die Ein-

*) Journal of the London Chemical Society [2] I, 301.

wirkung nicht durch Temperaturerhöhung und ist die angewendete Menge des Salzes grofs, so erfolgt nur eine theilweise Reduction der Oxalsäure, entsprechend der Gleichung :

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + H_2 = \underset{\text{Glyoxylsäure.}}{C_2H_4O_4}$$

Rascher erhält man dasselbe Resultat, wenn man Zink, oxalsaures Zink und Schwefelsäure auf einander einwirken läfst. Man bringt eine grofse Menge oxalsauren Zinks zusammen mit einigen Stücken reinen Zinks in ein Becherglas, giefst so viel Wasser zu, dafs das Gemenge überdeckt ist und setzt nun verdünnte Schwefelsäure ganz langsam tropfenweise zu. Nach Zusatz von sehr schwach überschüssiger Kalkmilch und Erwärmen des Gemisches wurde die Flüssigkeit filtrirt, mit Kohlensäure gesättigt, wiederum erwärmt und filtrirt. Das Filtrat schied beim Erkalten eine gewisse Menge nadelförmiger Krystalle von glyoxylsaurem Calcium aus. Dieses Salz erforderte etwa 160 Th. kaltes Wasser zur Lösung. Calcium- und Wasserbestimmungen liefsen für es die Formel $C_2HCaO_3 . H_2O$ vermuthen, während eine Reihe sorgfältiger qualitativer Versuche die Identität der Säure dieses Kalksalzes mit Debus' Glyoxylsäure nachwies. Eine gröfsere Ausbeute an diesem Product wird nach dem eben beschriebenen Verfahren erhalten, wenn man die Anwendung von Kalk ganz unterläfst und die Glyoxylsäure direct aus der concentrirten und angesäuerten Lösung der zuerst gebildeten Zinksalze mittelst Aether auszieht. Die syrupartige ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Calcium behandelt und die hierbei entstehenden verschiedenen Calciumsalze werden nach Debus' Verfahren von einander getrennt.

Auf Zusatz von Kalkwasser zu der Lösung des glyoxylsauren Salzes schied sich ein weifses Pulver aus, dessen Kalkgehalt der Formel $C_2Ca_2O_3$ entsprach, und welches,

einige Zeit mit Wasser gekocht, die folgende Umwandlung erlitt :

$$2\,\Theta_2H_2\Theta_3 + H_2\Theta = \Theta_2H_2\Theta_4 + \Theta_2H_4\Theta_3$$

Glyoxylsäure — Oxalsäure — Glycolsäure.

Die Umwandlung der Oxalsäure in Glycolsäure ist jedoch schon früher ausgeführt worden. Unter der Bezeichnung *Oxonsäure* hat F. Schulze eines der Producte beschrieben, die durch Behandlung von Oxalsäure mit Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten wurden. Schulze erhielt hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach Glyoxylsäure; aber bei seinem Verfahren zur Isolirung des neuen Einwirkungsproductes, durch Kochen der Zinksalze mit überschüssiger Kalkmilch, mufste nothwendig das zuerst gebildete glyoxylsaure Salz zerstört werden und in der oben angegebenen Weise glycolsaures Salz neben oxalsaurem entstehen. Aber wenn wir Schulze's Verfahrungsweise annehmen und, anstatt bei dem eben zu betrachtenden Versuch die reducirende Wirkung in jeder Weise zu mäfsigen, im Gegentheil ihre Energie in jeder Weise erhöhen, dann ist Glycolsäure das Hauptproduct. Die Art der Ausführung des Versuches mag dann in der folgenden Weise abgeändert werden : In eine, eine grofse Menge Zink und verdünnte Schwefelsäure enthaltende, mittelst einer Lampe erwärmte Retorte werden von Zeit zu Zeit kleine Portionen Oxalsäure gebracht; wenn die gewünschte Menge Säure zugesetzt worden ist, läfst man eine lebhafte Wasserstoffentwickelung während einiger Stunden vor sich gehen und erhält die Flüssigkeit mit einem Ueberschufs von Zink im Sieden, bis die vorhandenen Säuren gesättigt sind; ein Ueberschufs von gelöschtem Kalk wird dann zu der Lösung der Salze gesetzt, das Ganze mit Kohlensäure gesättigt, zum Sieden erhitzt und filtrirt; dieses Filtrat scheidet, wenn concentrirt, in reichlicher Menge glycolsaures Calcium in

concentrischen Büscheln feiner Krystalle aus. Die Analyse und die qualitative Untersuchung bestätigten, dafs diesem Salz die Formel $C_2H_3CaO_3 + aq.$ zukommt. Aber in der Mutterlauge, aus welcher sich das glycolsaure Salz abgeschieden hatte, war ein anderes Calciumsalz enthalten. Das letztere war ungemein löslich in Wasser und unterschied sich dadurch von dem oxalsauren, dem glyoxylsauren und dem glycolsauren Calcium; wurde seiner warmen syrupdicken Lösung eine genau äquivalente Menge Schwefelsäure zugesetzt und der schwefelsaure Kalk abgeschieden, so erfüllte sich das Filtrat mit sternförmigen Gruppen von Krystallen, welche bei weiterer Untersuchung als eine Säure erkannt wurden. Soweit es die geringe Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz gestattete, habe ich die Eigenschaften dieser Säure und ihre wahrscheinliche Zusammensetzung ermittelt.

Die Säure ist löslich in Wasser und krystallisirt leicht. Aus der siedenden wässerigen Lösung verdampft sie langsam, mit eigenthümlichem schwachem Geruch. Sie schmilzt oberhalb 100° C. Ihr Kalksalz (das einzige bis jetzt dargestellte) ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und undeutlich krystallinisch. Eine Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Säure deutet auf die Formel $C_2H_4O_2$, während eine Calciumbestimmung für das Kalksalz Zahlen ergab, welche nahezu der Formel $C_2H_3CaO_2 + aq.$ entsprechen.

Wenn die vorläufige Untersuchung dieser Substanzen mich zu einer richtigen Schlufsfolgerung geführt hat, und ich mich nicht irre wenn ich der letzterwähnten Säure die Formel $C_2H_4O_2$ beilege, so haben wir eine neue, mit der Essigsäure isomere Substanz, welche von der Essigsäure in mehreren Eigenschaften in bemerkenswerther Weise verschieden ist. Die Reihe der Reductionsproducte der Oxalsäure gestaltet sich dann:

Oxalsäure $\mathrm{C_2H_2\Theta_4}$, wird durch Verlust von Θ zu
Glyoxylsäure $\mathrm{C_2H_2\Theta_3}$, wird durch Aufnahme von H_2 zu
Glycolsäure $\mathrm{C_2H_4\Theta_3}$, wird durch Verlust von Θ zu
Neue Säure $\mathrm{C_2H_4\Theta_2}$,

und die letzte Säure könnte durch Aufnahme von H_2 zum letzten Glied, Glycol $\mathrm{C_2H_6\Theta_2}$, werden.

Die Existenz einer Verbindung $\mathrm{C_2H_4\Theta_2}$ ist, wie ich finde, von Kekulé vorausgesagt worden. Er giebt *) folgende Tabelle :

Einatomige Reihe :

$\mathrm{C_2H_6\Theta}$ Alkohol — $\mathrm{C_2H_4\Theta_2}$ Essigsäure — $\mathrm{C_2H_4\Theta}$ Aldehyd.

Zweiatomige Reihe :

$\mathrm{C_2H_6\Theta_2}$ Glycol — $\mathrm{C_2H_4\Theta_3}$ Glycolsäure — $\mathrm{C_2H_2\Theta_4}$ Oxalsäure

$\mathrm{C_2H_4\Theta_2}$ Unbekannt — $\mathrm{C_2H_2\Theta_3}$ Glyoxylsäure

$\mathrm{C_2H_2\Theta_2}$ Glyoxal.

Es zeigt sich auf diese Art sehr deutlich, wie ein einatomiger Alkohol, indem er H_2 verliert, ein Aldehyd giebt und dieses durch Aufnahme von Θ eine Säure liefert; während andererseits ein dreiatomiger Alkohol, indem er H_2 oder $2\,H_2$ verliert, zwei Aldehyde giebt, deren jedes durch Aufnahme von Θ eine andere Säure liefert. Die neue Säure mag hiernach das bisher unbekannte erste Aldehyd des Glycols sein, als dessen zweites Aldehyd die Glyoxylsäure betrachtet werden kann.

Man darf vernünftiger Weise entsprechende Resultate von der Einwirkung des im Entstehungszustand begriffenen Wasserstoffs auf die mit der Oxalsäure homologen und ana-

*) Lehrbuch der organischen Chemie Bd. II, S 18.

logen Säuren und die sauren und neutralen Aether *) dieser Säuren erwarten.

Ich habe einige Versuche auch in dieser Richtung begonnen.

Bernsteinsäure erleidet bei der länger andauernden und kräftigen Einwirkung des im Entstehungszustand begriffenen Wasserstoffs, wie diese Einwirkung oben für Oxalsäure beschrieben wurde, eine ähnliche Veränderung. Ich habe noch nicht versucht, die Einwirkung so zu mäfsigen, dafs die intermediäre oder Butyloxylsäure entstehe, sondern habe die Einwirkung so weit getrieben, dafs Butylactinsäure erhalten werden möge.

Die Operation wurde in einer Retorte vorgenommen; gegen ihr Ende hin machte sich ein starker, dem der Buttersäure ähnlicher Geruch in dem wässerigen Destillat bemerklich. Das in der Retorte enthaltene Gemisch von Zinksalzen wurde eingedampft, überschüssige Schwefelsäure zugesetzt und die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Aus dieser ätherischen Lösung wurde (neben etwas unverändert gebliebener Bernsteinsäure) eine zerfliefsliche Säure erhalten, deren Eigenschaften und Salze vollkommen mit denen der Wurtz'schen Butylactinsäure übereinstimmten. — Ich habe auch Korksäure und Phtalsäure der oben beschriebenen Behandlung unterworfen und es scheinen sich hierbei interessante Resultate zu ergeben. Aber die Einwirkungsproducte, welche ich erst ganz vor Kurzem erhalten habe, müssen erst noch weiter gereinigt und analysirt werden, und es wäre ganz verfrüht, jetzt schon eine Ansicht bezüglich ihrer Zusammensetzung auszusprechen.

---

*) Aus oxalsaurem Aethyl hat Löwig bereits auf diese Weise Traubensäure erhalten.

Ueber die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak aus Wasser und Stickstoff und über den Nachweis von Ammoniak im Blut, im Harn und der Exspirationsluft;

von Dr. *Zabelin*
aus St. Petersburg.

(Aus dem physiologischen Laboratorium von Prof. Voit in München.)

I. — Nach den für die Chemie so überaus wichtigen Untersuchungen von Schönbein bildet sich in einer grofsen Reihe von Fällen, so z. B. bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft, bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, Fetten oder Kohlen, dann bei der Condensation von Wasserdampf aus der Luft oder beim Verdampfen von Wasser auf Papier- und Leinwandstreifen u. a. salpetrigsaures Ammoniak.

Für diese Thatsachen suchte nun Schönbein nach einer Erklärung. Der Stickstoff der salpetrigen Säure und des Ammoniaks mufste vom Stickstoff der atmosphärischen Luft stammen, da die verwendeten Substanzen für sich keinen Stickstoff enthalten; der Wasserstoff für das Ammoniak aber konnte in den meisten Fällen nur von Wasser herrühren. Da es Schönbein überaus unwahrscheinlich war, dafs bei obigen Vorgängen, z. B. durch den Phosphor, das Wasser zersetzt werde und der daraus frei gemachte Wasserstoff mit dem Stickstoff zu Ammoniak sich verbinde, so ging seine Meinung dahin, dafs das fragliche Nitrit unter gewissen Umständen durch eine Vereinigung von 3 Aequivalenten Wasser und 2 Aeq. Stickstoff entstehe.

Diese höchst merkwürdigen Angaben eines so unermüdlichen und feinen Beobachters erregten natürlich die gröfste

Aufmerksamkeit, da sie auf viele bis jetzt unerklärte und unbemerkt vor sich gehende Processe ein helles Licht warfen.

Schon vor Schönbein hatte Saussure in dem beim Verbrennen von Knallgas erhaltenen Wasser Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak nachgewiesen.

Kolbe sah, als er eine Wasserstoffflamme im Halse eines mit Sauerstoff gefüllten Glaskolbens brennen liefs, in letzterem rothe Dämpfe von salpetriger Säure sich bilden und er stellte daraus bei Berührung mit Kali gröfsere Mengen von Salpeter dar. Auch Böttger fand bei der Verbrennung von Wasserstoff und von kohlenwasserstoffhaltigen organischen Stoffen unter Zutritt von atmosphärischer Luft salpetrigsaures Ammoniak.

In neuerer Zeit suchte nun Bohlig (diese Annalen CXXV, 21) der Schönbein'schen Theorie entgegen zu treten; aber schon Liebig hat in einem Nachtrag zu Bohlig's Abhandlung dargethan, dafs dessen Versuchsergebnisse durchaus im Einklang mit denen Schönbein's stehen. Denn Bohlig leugnet nicht das Vorkommen von Ammoniaknitrit bei jeder Verbrennung oder bei der Wasserverdunstung und die Existenz desselben in der atmosphärischen Luft oder im Regenwasser. Er befindet sich nur darin im Widerspruch mit Schönbein, dafs er das im condensirten Wasserdampf und im verdunstenden Wasser enthaltene Nitrit sich nicht aus Wasser und Stickstoff erzeugen, sondern von dem in der Luft schon vorgebildeten herrühren läfst. Woher nach Bohlig das in den Verbrennungen auftretende Nitrit kömmt, bleibt dem Leser unklar, denn er sagt S. 32, er glaube, dafs dasselbe hier auch nur aus der Luft condensirt sei, während es nach S. 23 bei jeder Verbrennung in freier Luft und überhaupt da, wo Ozon mit Stickstoff zusammentrifft, entsteht. Um die Bildung des Nitrits beim Zusammentreffen von Ozon und Stickstoff und das Vorkommen desselben in der atmo-

sphärischen Luft zu erklären, wird aber Bohlig, wie auch Liebig ausgeführt hat, nichts übrig bleiben, als Schönbein's Ansicht beizustimmen, so dafs es nur fraglich bleibt, ob das bei der Wasserverdunstung von Schönbein nachgewiesene salpetrigsaure Ammoniak aus der Luft aufgenommen wird, oder nicht.

Während Bohlig also nur für eine Reihe von Fällen die *Erklärung* von Schönbein nicht zugiebt, stellt G. Meifsner in seinen Untersuchungen über den Sauerstoff zum Theil die *Existenz* des salpetrigsauren Ammoniaks bei den angegebenen Versuchen und die Bildung desselben aus Wasser und Stickstoff in Zweifel. Die Einwendungen Meifsner's und das was sie bezweifeln sind von solcher Wichtigkeit, dafs eine genaue Prüfung der Sache schon im Allgemeinen geboten war, aber um so mehr für uns, weil wir bei der Prüfung einiger später zu erwähnender Experimente über den Nachweis von Ammoniak im Blut, im Harn und der Exspirationsluft auf die Möglichkeit einer dabei stattfindenden Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak, wie sie nach Schönbein stattfindet, geführt wurden.

Meifsner sagt namentlich auf Seite 337 seines Buches, er sei nicht von der Allgemeinheit der Bildung und des Vorkommens von salpetrigsaurem Ammoniak, wie Schönbein es annimmt, überzeugt, und zwar vorzüglich defshalb, weil man die salpetrige Säure so leicht mit Wasserstoffsuperoxyd, das ebenfalls auf das Jodkalium oxydirend wirke, verwechseln könne, und ferner, weil das Ammoniak so verbreitet in der Natur vorkomme, dafs man an ein Entstehen desselben aus dem Stickstoff der Luft nicht zu denken brauche. Er giebt jedoch in gewissen Fällen eine Oxydation des Stickstoffs der atmosphärischen Luft durch gemeinschaftliche Wirkung von Ozon und Antozon bei Gegenwart von Wasser, und zwar zu Salpetersäure, Untersalpetersäure oder salpetriger

Säure zu, welche Säuren sich dann mit zufällig vorhandenem, aus anderen Quellen stammendem Ammoniak vereinen können. Entsteht das in Frage kommende Ammoniak wirklich nicht aus dem Stickstoff, sondern ist es schon als solches vorhanden, so ist damit allerdings der Schönbein'schen Erklärung der Bildung des Ammoniaknitrits aus Wasser und Stickstoff der Boden entzogen, da die Annahme einer Wasserzersetzung allein nöthig war, um dem sich bildenden Ammoniak den Wasserstoff zu liefern.

Nach den Erfahrungen von Meifsner wird reine, von Jodsäure freie Jodkaliumlösung nach einiger Zeit, vielen Minuten, unter Ausscheidung von Jod zersetzt, und zwar um so rascher, je stärker die Säure ist. Diese Lockerung des Zusammenhangs von Jodkalium tritt nun nach ihm bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd viel schneller ein. Es ist allerdings richtig, dafs der Jodkaliumkleister auch durch verdünnte Säuren, aber erst nach längerem Zusammenstehen, nach 18 bis 24 Stunden, schwach gebläut wird. Ist der Kleister mit Brunnenwasser angemacht worden, so ist, wie Schönbein fand, eine Reduction der meist in diesem Wasser enthaltenen salpetersauren Salze zu salpetrigsauren unter Oxydation des Kleisters die Ursache; daher räth Schönbein, den Kleister mit reinem destillirtem Wasser herzustellen. Ich habe aber auch hie und da nach einem Tag eine schwache Bläuung, viel schwächer als die mit Brunnenwasser, eintreten sehen, wenn der Kleister mit destillirtem Wasser bereitet worden war. Ich weifs nicht mit Sicherheit anzugeben, woher in diesem Fall die Zersetzung des Jodkaliums kam. Es ist mir nach später zu erwähnenden Beobachtungen am Wahrscheinlichsten, dafs Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak aus dem Regenwasser, aus welchem das destillirte Wasser bereitet worden ist, übergegangen sind. Es ist auch möglich, dafs das Nitrit, wie Bohlig (a. a. O. S. 27) will, bei

der Destillation aus der Luft sich condensirt hat; es kann aber auch eine Erzeugung von salpetrigsaurem Ammoniak bei dem Kochen und der Verdunstung der Flüssigkeit während der Bereitung des Kleisters stattgefunden haben. Es nimmt uns nicht Wunder, wenn bei einer so empfindlichen Reaction noch allerlei Unbegreiflichkeiten auftreten; ich mufs aber bemerken, dafs ich auch nach drei Tagen mit destillirtem Wasser keine Bläuung gesehen habe, wenn ich wenig Kleister mit wenig Jodkalium und nur ein Paar Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure anwendete, und es tritt überhaupt nach meinen Erfahrungen unter diesen Vorsichtsmafsregeln die Jodausscheidung keineswegs so rasch und stark ein, wie sie Meifsner erhalten zu haben scheint. Diese Reduction soll nun nach Meifsner durch Wasserstoffsuperoxyd beschleunigt werden; wie Schönbein selbst angiebt (Journal für pract. Chemie LXXXVI, 90), wird gelöstes Jodkalium zwar von dem concentrirten Wasserstoffsuperoxyd nach einiger Zeit zersetzt, aber auf eine verdünnte Jodkaliumlösung findet keine Einwirkung statt, wefshalb die Stärke ungebläut bleibt, aber gleich gefärbt wird nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenoxydullösung. Die Jodausscheidung tritt bei dieser Vorsicht immer erst nach längerer Zeit und schwach ein, während bei Anwesenheit eines Nitrites in berücksichtigenswerther Menge alsobald eine intensive Bläuung erfolgt. Man hat aufserdem durch Schönbein's Bemühungen andere so scharfe Unterscheidungsmerkmale der salpetrigen Säure und des Wasserstoffsuperoxyds, dafs eine Verkennung dieser beiden Stoffe kaum möglich ist.

Was zuerst das Regenwasser betrifft, so fand zwar Meifsner selbst salpetrige Säure darin, aber es kann nach ihm (a. a. O. I, 336) die oxydirende Wirkung auf Jodkalium nicht ausschliefslich von salpetrigsaurem Ammoniak herrühren, weil das Wasser nach theilweiser Verdampfung unter Sieden

noch ebenso wirkt wie ursprünglich; er vermuthet daher, es könne auch Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sein, welches starkes Eindampfen auf dem Wasserbade ohne Zersetzung verträgt. Diefs ist jedoch kein entscheidender Beweis, denn schon Bohlig hat angegeben, dafs verdünnte Lösungen von Ammoniaknitrit kurze Zeit gekocht und im Wasserbade bei 100° bis auf den dritten Theil und weiter eingeengt werden können, ohne sich völlig zu zersetzen, wenigstens war noch salpetrige Säure in denselben nachzuweisen. Ich habe im Regenwasser mit etwas Jodkaliumkleister und verdünnter Schwefelsäure immer schon eine starke Bläuung gesehen, während gleiche Portionen desselben Regenwassers mit dem Kleister und etwas verdünnter Eisenvitriollösung oder ein Paar Tropfen essigsauren Bleis versetzt noch völlig farblos waren. Dafs Ammoniak ein Bestandtheil des Regenwassers ist, ist nach Schönbein's, Bohlig's und anderer Erfahrungen keinem Zweifel unterworfen.

II. — Die Entstehung von salpetrigsaurem Ammoniak wurde von Schönbein bekanntlich zuerst bei seinem Grundversuch, der langsamen Verbrennung des Phosphors, nachgewiesen und dieselbe durch die Vereinigung von Wasser und Stickstoff zu erklären versucht. Schönbein hielt die weifsen Nebel, welche sich bei diesem Vorgange entwickeln und welche man früher für Dämpfe von phosphoriger Säure ansah, für salpetrigsaures Ammoniak. In dem sauren Wasser, mit dem der Phosphor zur Hälfte bedeckt war, wies er, nachdem er früher schon aufser Phosphorsäure und phosphoriger Säure Wasserstoffsuperoxyd darin entdeckt hatte, salpetrige Säure und Ammoniak nach, denn die Flüssigkeit bläute für sich allein den Jodkaliumkleister stark, da die Säure des Nitrits durch die Phosphorsäuren in Freiheit gesetzt worden, und entwickelte nach Uebersättigung mit Kali Ammoniak.

Nachdem Schönbein nach Entfernung des Phosphors die sauer reagirende Flüssigkeit aus dem Gefäfs abgegossen und mit destillirtem Wasser die Säure sorgfälltig ausgewaschen hatte, liefs er schliefslich die noch im Ballon befindlichen weifsen Nebel durch reines Wasser aufnehmen; auch dieses neutrale Wasser zersetzte den angesäuerten Jodkaliumkleister. Die Wirkung war aber nicht stark, weil nur wenig Nebel vorhanden gewesen. Um daher eine Flüssigkeit zu erhalten, die aufs Tiefste den Kleister bläut, hing Schönbein in die Nebel reine mit Wasser getränkte Badeschwämme; das aus diesen nach einiger Zeit ausgeprefste Wasser reagirte neutral, gab intensiv die Reaction auf salpetrige Säure und entband nach dem Abdampfen mit Kali Ammoniak. Es schien somit nach diesen Beobachtungen sicher zu stehen, dafs bei der langsamen Verbrennung des Phosphors sich salpetrigsaures Ammoniak erzeugt und dafs die dabei auftretenden Nebel aus dieser Verbindung bestehen.

Meifsner betont nun hier S. 231 seines Werkes vor Allem die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, das auch nach Schönbein immer bei der langsamen, in gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser stattfindenden Oxydation anorganischer und organischer Substanzen sich bildet. Die besagten Nebel sind nach Meifsner Antozon, welches Wasserdampf angezogen und sich allmälig damit zu Wasserstoffsuperoxyd verwandelt hat. Meifsner war nicht im Stande, in der sauren Flüssigkeit, in welcher der Phosphor einige Zeit lag, Ammoniak zu finden; da aber nach ihm das Jodkalium durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart einer starken Säure ebenfalls zerlegt wird, so vermuthet er, dafs es das Wasserstoffsuperoxyd war, das mit Hülfe der Säure in der Flüssigkeit die Reaction bei Schönbein hauptsächlich hervorgerufen hat. Er fällte nun auch die Phosphorsäure und phosphorige Säure mit Kalk- oder Barytwasser

aus, entfernte den Ueberschufs durch kohlensaures Ammoniak oder Kali und konnte in der durch diese Manipulation sehr verdünnten neutralen Flüssigkeit noch viel Wasserstoffsuperoxyd mit Jodkalium und Eisenvitriol nachweisen; dagegen fand er nur sehr geringe Mengen von salpetriger Säure, als er die von den Phosphorsäuren befreite Flüssigkeit mit Kali eindickte und mit Eisenvitriol und verdünnter Schwefelsäure auf die Entwickelung von Stickoxyd prüfte. Meifsner glaubt, es entstehe defshalb nur wenig salpetrige Säure, weil der Phosphor bei der Verbrennung das Ozon in Beschlag nimmt, so dafs zur Oxydation des Stickstoffs zu salpetriger Säure keines mehr vorhanden ist und nur Antozon übrig bleibt, das mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd wird.

Wenn Meifsner, wie Schönbein es that, die saure Flüssigkeit aus dem Ballon auswusch und die Nebel in Wasser löste, so sah er meistentheils keine Reaction mit Jodkaliumkleister auftreten; er meint defshalb, dafs in den Fällen, wo eine Bläuung stattfand, noch ein Rest der Säure zurückgeblieben ist. Die aus den Schwämmen ausgeprefste Flüssigkeit aber soll die Reaction nicht wegen eines Gehalts an salpetriger Säure, sondern darum geben, weil das Ozon das in den Schwämmen befindliche Jod zu Jodsäure oxydirt und diese ebenso wirkt wie die salpetrige Säure; das Ammoniak, welches Schönbein darin fand, leitet er von einer Oxydation stickstoffhaltiger Substanzen des Schwammes durch das Ozon ab. Gegen diese letzteren Einwände von Meifsner ist aber gleich zu erinnern, dafs Schönbein die Reaction nicht nur in dem aus den Schwämmen geprefsten Wasser sah, sondern auch dann, wenn er reines Wasser 24 Stunden lang in Berührung mit den Nebeln liefs.

Ich habe mich vielfach bemüht, diese Widersprüche aufzulösen; ich gestehe aber, dafs ich es nicht im Stande war. Hier treten, wie ich überzeugt bin, bei den kleinsten Aen-

derungen der Versuchsanordnung andere Erscheinungen auf, daher der eine diefs, der andere jenes findet. Da die Aufsuchung der dabei mitwirkenden Ursachen nicht im Plane meiner Arbeit lag, so überlasse ich dieselben geübteren Händen und gebe in Kürze das was ich fand, ohne damit die Angaben von Schönbein oder Meifsner irgendwie in Zweifel ziehen zu wollen; sie werden vielleicht zu einer weiteren Aufhellung der Sache beitragen.

Ich habe mehreremale Phosphorstangen in einen etwa 6 Liter fassenden Glasballon gegeben, dieselben zur Hälfte mit Wasser bedeckt, dann in den lufthaltigen Raum einen mit Wasser benetzten Leinwandballen gegeben und das Ganze bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das sauer reagirende, vom Phosphor abgegossene Wasser gab direct mit Jodkaliumkleister meist erst nach einiger Zeit eine Bläuung, jedoch immer momentan und sehr intensiv nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure. Als ich die Phosphorsäure und phosphorige Säure durch Barytwasser entfernt hatte, konnte ich in der neutralen Flüssigkeit, offenbar wegen der starken Verdünnung, nicht gleich eine Zersetzung des Jodkaliums nach Ansäuerung mit Schwefelsäure wahrnehmen, sondern erst nach einigen Stunden; nach Zusatz von Jodkaliumkleister und essigsaurem Blei oder Eisenoxydulsalz aber entstand die Bläuung unter den bei meinen Versuchen obwaltenden Umständen stets viel später und weniger intensiv; ich finde also mehr salpetrige Säure als Wasserstoffsuperoxyd. Ich war ferner nicht im Stande, in der eingedickten Flüssigkeit mit Kali Ammoniak auszutreiben.

Das aus der Leinwand geprefste Wasser reagirte entschieden sauer und es waren darin Spuren salpetriger Säure und Ammoniak, aber kein Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen. Am Auffallendsten schien mir gegenüber den Aussprüchen Schönbein's die saure Reaction der Flüssigkeit; ich habe

jedoch mehreremale bei mit der gröfsten Sorgfalt angestellten Versuchen das gleiche Ergebnifs erhalten. Um ganz sicher zu sein, brachte ich reines Wasser auf den Boden eines grofsen bedeckten Glasgefäfses und stellte ein kleines flaches, den Phosphor enthaltendes Glasgefäfs hinein; es entwickelten sich reichliche Nebel und nach 48 Stunden war das äufsere Wasser stark sauer und enthielt durch Baryt fällbare Phosphorsäure, während nur geringe Spuren von salpetriger Säure und kein Wasserstoffsuperoxyd, aber auch kein Ammoniak gefunden wurden.

Es ergiebt sich somit bis jetzt aus den Versuchen von Schönbein, Meifsner und mir, dafs die hier sich geltend machenden Erscheinungen nicht zu den einfachsten gehören, sondern unter wenig verschiedenen äufseren Bedingungen ganz verschiedene Erfolge sich zeigen. Man würde jedenfalls sehr fehl gehen, wollte man aus wenigen Versuchsreihen die Angaben von Schönbein oder Meifsner bestätigen oder widerlegen. Es wäre aufserordentlich wünschenswerth, wenn es festgestellt würde, unter welchen Bedingungen diese oder jene Resultate auftreten.

III. — Auch bei anderen Verbrennungen, z. B. der von Wasserstoffgas, von Weingeist oder Leuchtgas betont Meifsner (a. a. O. S. 281) im Gegensatz zu Schönbein vor Allem die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Böttger hatte, wie schon angegeben, zuerst gefunden, dafs das beim Verbrennen von Wasserstoff entstehende neutrale Wasser aus der Jodkaliumlösung Jod ausscheidet; diese Eigenschaft rührt nach Schönbein von salpetrigsaurem Ammoniak her, da er die Flüssigkeit mit Jodkalium und Eisenvitriol mit negativem Resultat auf Wasserstoffsuperoxyd geprüft hatte. Meifsner experimentirte nun in ganz anderer Weise als Schönbein. Er verhinderte nämlich bei der Verbrennung

sorgfältig die Erhitzung in der Umgebung der Flamme und zwar indem er mit der Luftpumpe einen kräftigen Luftstrom unterhielt, oder einfacher, indem er einen innen befeuchteten Kolben so über die Flamme hielt, dafs sie dadurch kleiner ward und das Gas nicht ganz verbrannte. Wird so nach ihm eine zu starke Erwärmung vermieden, so entstehen Antozonnebel und mit Jodkalium und Eisenvitriol leicht nachweisbares Wasserstoffsuperoxyd; es entsteht dagegen keines, wenn man einen Becher über die Flamme hält, wobei das Antozon zu heifs wird. Es gelang ihm nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln, nicht unter allen Umständen und nicht ohne eine gewisse Uebung, aus einer Wasserstoffflamme ein Wasser zu erhalten, das mit Hülfe einer Säure Jodkalium zersetzt, aber dann bekam er immer auch die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd mit Jodkalium und Eisenvitriol; er hat, nach seinen eigenen Worten, keinen Grund zur Annahme von salpetrigsaurem Ammoniak gefunden. Ebenso konnte er bei unvollkommen brennenden Weingeist- oder Leuchtgasflammen, wenn sie nicht rufsen und nicht zu heifs sind, nur Wasserstoffsuperoxyd entdecken; das Wasser der Weingeistflamme reagirt sauer und zersetzt Jodkalium auf Zusatz von wenig Eisenvitriol; bei Leuchtgas endlich gelingt nach ihm die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd am schwersten, weil die Erhitzung kaum zu vermeiden ist.

Diese Angaben von Meifsner widersprechen entschieden denen von Schönbein, der bei allen diesen Oxydationen die Entstehung von salpetrigsaurem Ammoniak wahrgenommen hat. Ich habe daher diese Widersprüche durch neue Versuche zu lösen mich bemüht. Die Gegenwart von salpetriger Säure wurde nur dann als sicher angenommen, wenn nach Vermischung mit wenig verdünntem Jodkaliumkleister momentan beim Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure eine tief dunkelblaue Färbung oder ein Nieder-

schlag entstand, diefs aber nicht stattfindet mit dem besagten Kleister und ein paar Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung oder basisch-essigsauren Blei's, welche Stoffe, namentlich der letztere, nach Schönbein's Entdeckung die geringsten Spuren von Wasserstoffsuperoxyd sogleich erkennen lassen.

Versuche mit Leuchtgas. — Ich liefs unter einem gläsernen Vorstofs, der mit einem grofsen Glasballon in Verbindung gesetzt war, eine Leuchtgasflamme brennen; der dabei gebildete Wasserdampf condensirte sich im Ballon zu Wasser, welches an einer an der unteren Seite des Ballons befindlichen Oeffnung abflofs. Herr Prof. v. Liebig empfahl und überliefs uns gütigst diesen Apparat, den er schon zu ähnlichen Versuchen bei seinen Vorlesungen benutzt hatte. Der geringe Unterschied in der Standhöhe des etwas weiter als der Ballon herabreichenden Vorstofses brachte den nöthigen Zug hervor.

Das stets stark sauer reagirende Wasser wurde in mehreren Portionen aufgefangen. Das zuerst übergehende ist nur schwach gelblich gefärbt, später tritt eine immer stärkere Färbung und, wie es wenigstens scheint, eine stärker saure Reaction hervor. Die Flamme fängt nämlich mit der Zeit an zu rufsen und setzt im Vorstofs einen dunkelbraunen Beschlag ab, wahrscheinlich in Folge der allmälig steigenden Erhitzung des Apparates und des dadurch verminderten Zugs, wodurch dann auch die condensirte Flüssigkeit immer mehr organische Substanzen enthält.

Die Prüfung auf salpetrige Säure mit Jodkaliumkleister und verdünnter Schwefelsäure ergab in den nach einander aufgefangenen Portionen des Wassers nachstehendes Resultat:

Nr. 1 augenblicklich starke Bläuung.

Nr. 2 augenblicklich eine Bläuung, aber entschieden schwächer als in Nr. 1.

Nr. 3 nicht augenblicklich eine Bläuung, sondern erst nach einigen Minuten eine schwache, ganz allmälig stärker werdende blaue Färbung.

Nr. 4 erst nach vier bis sechs Stunden eine schwach röthlichblaue Färbung; als ich auf ähnliche Weise zum Vergleich destillirtes Wasser prüfte, sah ich die Bläuung immer später und in geringerem Mafse auftreten.

Die gleiche Versuchsreihe wurde mehrmals mit demselben Erfolg wiederholt. War das Condensationswasser farblos, so wurde aus dem Jodkalium nach Schwefelsäurezusatz sofort Jod ausgeschieden; sobald es aber gelblich tingirt war und also organische Substanzen enthielt, bläute sich der Kleister erst später und auch da nur schwach. Untersucht man die neutrale Flüssigkeit mit Jodkalium und Eisenvitriol oder basisch-essigsaurem Blei auf Wasserstoffsuperoxyd, so zeigt sich in keinem der 4 Fälle momentan eine Bläuung, sondern erst nach mehreren Stunden oder nach längerer Zeit. Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dafs unter den gegebenen Umständen in Nr. 1 und 2 salpetrige Säure vorhanden war; die Stärke der Reaction nimmt aber mit Zunahme der organischen Substanzen ab.

Läfst man dieselben Flüssigkeiten einen Tag lang stehen, so entdeckt man auffallender Weise eine Aenderung in ihrem Verhalten zu Jodkaliumkleister und verdünnter Schwefelsäure; man bekommt nämlich :

Nr. 1 erst nach einigen Minuten eine Bläuung.

Nr. 2 ebenso, nur schwächer als in Nr. 1.

Nr. 3 ebenso, nur schwächer als in Nr. 2.

Nr. 4 erst nach einem Tag schwache Bläuung.

Waren die Wasser zwei Tage alt, so war in allen vier nach einer Stunde keine Reaction auf salpetrige Säure sichtbar, und erst nach 18 bis 24 Stunden trat eine schwache

Bläuung ein, und zwar in Nr. 3 und 4 schwächer als in Nr. 1 und 2.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dafs unter manchen Bedingungen, wahrscheinlich durch organische Stoffe veranlafst, die salpetrige Säure nach und nach verschwindet oder die Reaction darauf gestört wird.

Die Untersuchung auf Ammoniak im Condensationswasser bei der Verbrennung des Leuchtgases bietet für unsere Frage defshalb keine Anhaltspunkte, weil das Münchener Leuchtgas schon für sich viel Ammoniak enthält und Curcumapapier stark bräunt. Es kann daher nicht Wunder nehmen, wenn beim Eingiefsen des Wassers ins Nefsler'sche Reagens (bekanntlich eine mit Kalihydrat versetzte Lösung von Jodquecksilber in Jodkaliumlösung), das durch sehr geringe Mengen Ammoniak noch gelbbraun wird und einen braunen Niederschlag absetzt, eine intensive Fällung entsteht. Es ist aber bemerkenswerth, dafs hier sehr schnell eine Veränderung und Schwärzung des braunen Niederschlags und zwar durch eine Reduction des Quecksilberjodids zu Jodür vor sich geht, was bei Anwendung von reinem Ammoniak nicht geschieht. Ich habe zur Entfernung des Ammoniaks aus dem Gase vor der Verbrennung defshalb zuerst durch ein Rohr, welches mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen enthielt, geleitet, aber auch dann Ammoniak im condensirten Wasser nachweisen können; ich will aber darauf für die Neubildung von Ammoniak kein besonderes Gewicht legen, da möglicherweise das Ammoniak aus dem Gase nicht ganz entfernt sein konnte.

Versuche mit einer Weingeistflamme. — Je nach der Gröfse der Flamme und der Intensität des Zuges sieht man dabei verschiedene Verhältnisse sich geltend machen.

Man erhält bei der von mir benutzten Vorrichtung im Anfange meist eine ganz klare farblose Flüssigkeit, die aber

wie bei der Lechtgasflamme allmälig eine gelbliche Farbe annimmt. Die Flüssigkeit reagirt neutral, während Meifsner bei seiner Versuchsweise eine saure Reaction wahrnahm. Wir haben dieselbe wieder in vier Theilen gesondert aufgefangen.

Nr. 1. Mit Jodkaliumkleister und verdünnter Schwefelsäure versetzt entstand augenblicklich eine sehr starke Bläuung, wogegen mit dem Kleister und essigsaurem Blei dieselbe erst später und viel schwächer eintrat. Es war also jedenfalls *viel mehr salpetrige Säure* als Wasserstoffsuperoxyd vorhanden. Das Nefsler'sche Reagens blieb nach Zusatz von der Flüssigkeit ganz unverändert, d. h. es hatte sich *kein Ammoniak* gebildet.

Nr. 2 verhielt sich ähnlich wie Nr. 1.

Nr. 3 reagirte wie Nr. 1 und 2 stark auf salpetrige Säure, jedoch auch sehr intensiv auf Ammoniak mit dem Nefsler'schen Reagens. Der Niederschlag in letzterem ist im Anfang immer braunroth, er wird aber rasch grünlich und grauschwarz.

Setzt man zum Nefsler'schen Reagens Weingeist zu, so reducirt letzterer das Jodid zu Jodür, wodurch eine gelbgrüne Trübung eintritt, aus der sich nach und nach ein grauschwarzes Pulver absetzt. Es wäre möglich, dafs der Nachweis von Ammoniak mittelst des Nefsler'schen Reagens in diesem Condensationswasser trügerisch ist, weil in letzteres leicht etwas Alkohol übergegangen sein könnte. Der Weingeist für sich bringt aber nie einen rothen oder braunen Niederschlag hervor, wie das Condensationswasser; dann leitet das Wasser der Leuchtgasflamme, wie oben angegeben, die gleiche Reduction im Nefsler'schen Reagens ein, ohne dafs es Alkohol enthält; ferner war trotz der Gegenwart von sehr viel salpetriger Säure das Wasser neutral, es mufste also eine sie sättigende Basis vorhanden sein, und es ist wohl kaum eine

andere als Ammoniak denkbar; endlich wurde die Gegenwart von Ammoniak noch durch eine mit etwas kohlensaurem Kali versetzte Sublimatlösung (nach Bohlig) und auch direct nachgewiesen, da aus dem eingedampften und mit Kali versetzten Rückstand sehr viel Ammoniak sich entwickelte.

Nr. 4. Sobald es gelingt, ein gelbliches Condensationswasser zu erhalten, sobald also organische Substanzen in demselben sich befinden, zeigt sich keine salpetrige Säure darin, d. h. es tritt mit Jodkaliumkleister und verdünnter Schwefelsäure erst nach etwa einer Stunde eine blaue Färbung ein, aber es ist in diesen Fällen immer viel Ammoniak nachweisbar. Wir haben Versuchsprotocolle vor uns liegen, nach denen im Anfange der Verbrennung die Reaction auf salpetrige Säure ganz intensiv war, später aber, wenn wir auch das zuerst übergegangene Wasser nicht entfernten, nicht mehr momentan auftrat; erst nach einer Stunde begann dann die Bläuung, welche nach Verlauf von 24 Stunden allmälig zunahm und sehr stark wurde.

Es zeigt sich also hier wiederum wie bei den Experimenten mit Leuchtgas ein Zusammenhang zwischen dem Eintreten der Reaction auf salpetrige Säure und dem Vorhandensein von organischer Substanz. Zugleich ergiebt sich das höchst wichtige Resultat, dafs salpetrige Säure und Ammoniak nicht unter allen Umständen zu gleicher Zeit sich bilden müssen; verbrannte der Weingeist vollständig und war der Apparat noch nicht zu heifs, so war viel salpetrige Säure, aber kein Ammoniak da; war der Apparat schon sehr erwärmt und in Folge davon die Verbrennung unvollständig, so war die Reaction auf salpetrige Säure schwach, es wurde jedoch viel Ammoniak aufgefunden. Das Ammoniak konnte hier unmöglich, wie Meifsner vermuthet, zufällig von Aufsen zugeführt worden sein, sondern es mufste erst ent-

stehen, denn es war beim gleichen Versuch in der ersten Zeit nichts davon vorhanden.

Als wir die vier Portionen Flüssigkeit drei Tage sich selbst überlassen hatten, war bei abermaliger Prüfung in Nr. 1, 2 und 3 immer noch viel salpetrige Säure enthalten; in Nr. 4 mit viel organischen Stoffen ist nach einer Stunde noch keine Ausscheidung von Jod aus dem Jodkalium sichtbar und erst nach Verlauf eines Tages tritt eine ganz schwache Bläuung hervor.

Versuche mit reinem Wasserstoffgas. — Das verdichtete neutral reagirende Wasser ist bei Anwendung unseres Apparats immer, selbst bei noch so langem Fortsetzen des Versuchs, völlig klar und farblos. Es giebt mit Jodkaliumkleister und verdünnter Schwefelsäure augenblicklich den intensivsten blauen Niederschlag. Mit Jodkalium und Eisenvitriol oder basisch-essigsaurem Blei tritt erst nach Stunden eine violette Färbung ein, die erst nach einem Tag stärker wird, ohne aber einen Niederschlag abzusetzen; eine Gegenprobe mit reinem destillirtem Wasser war zwar auch nach einem Tag bei der Behandlung mit Jodkalium und Schwefelsäure schwach blau gefärbt, jedoch in geringerem Grade als die Probe mit Eisenvitriol und essigsaurem Blei. Es waren also wohl Spuren von Wasserstoffsuperoxyd vorhanden, aber unstreitig viel mehr salpetrige Säure. Ich habe das keine organischen Stoffe enthaltende Condensationswasser viele Tage lang stehen lassen, ohne irgend eine Abnahme in der Stärke der Reaction auf salpetrige Säure zu bemerken. Die Prüfung auf Ammoniak mit dem Nefsler'schen Reagens gab stets ein negatives Resultat; destillirtes Wasser färbt das Reagens schwach gelblich, das Condensationswasser der Wasserstoffflamme bringt ein etwas stärkere gelbliche Färbung und allmälig eine weifsliche Trübung, aus der sich später ein höchst geringer gelb-

bräunlicher Niederschlag absetzt; die Bildung von Ammoniak ist daher hier nur eine sehr geringfügige. Es ist diefs wieder ein Beweis, dafs das Ammoniak in den anderen Versuchen nicht von Aufsen zugeführt wird, sonst müfste es hier ebenso sich finden.

Ueberblicken wir nochmals die erhaltenen Ergebnisse.

Bei den nach unserer Methode angestellten Verbrennungsversuchen mit Leuchtgas, Weingeist und Wasserstoffgas gelang es immer dann salpetrige Säure in ansehnlicher Menge nachzuweisen, wenn wenig unverbrannte Producte bei der Verbrennung auftraten. Diese organischen Substanzen sind entweder für die Entstehung oder die Erhaltung der salpetrigen Säure, oder für das Auftreten der Reaction mit Jodkaliumkleister hinderlich.

Es spricht alles dafür, dafs bei allen unseren Versuchen die salpetrige Säure, wenigstens im Anfange, vorhanden ist und nur durch die organischen Substanzen der Eintritt der characteristischen Reaction gehemmt wird.

Schon Blondlot (récherches sur la digestion des matières amylacées, Nancy 1853) hat angegeben, dafs manche thierische Flüssigkeiten die Fähigkeit des Jods, Stärke blau zu färben, vernichten; Béchamp (la France médicale et pharmaceutique, Juin 1855), der das Gleiche fand, sah aber nach Zusatz von Salpetersäure die Färbung eintreten. Nach den Beobachtungen von Prof. Pettenkofer (Sitzungsber. der bayr. Acad. 1861, I, Heft 5, S. 571) ist eine Reihe organischer Stoffe im Stande, Jodstärke zu entfärben; so wird namentlich durch einige Tropfen Harn eine dunkelblaue Jodstärkelösung zu einer ganz farblosen Flüssigkeit. Schönbein (Journal für practische Chemie LXXXVI, 153) hat diese eigenthümliche Wirkung des Harns bestätigt gefunden; der mit Kali versetzte Harn gab aber beim Eindampfen einen Rückstand, aus dem nach Zusatz von Schwefelsäure sich

Dämpfe entwickelten, welche den in sie gehaltenen Jodkaliumkleister tief bläuten und Indigopapier bleichten; d. h. es ist salpetrige Säure im Harn zugegen, nur kann man sie mit dem gewöhnlichen Mittel wegen der Entfärbung nicht nachweisen. Ganz das Gleiche tritt nun in mehr oder weniger hohem Grade mit anderen organischen Stoffen, z. B. mit manchem Speichel, mit etwas Leinwand, mit Filtrirpapier ein. Ein Stückchen reine Leinwand entfärbt eine mäfsig verdünnte Jodstärkelösung nach einiger Zeit völlig; färbt man die Leinwand durch Befeuchten mit der Jodstärkelösung blau und läfst man etwas abdunsten, so ist sie gebleicht. Auch das gelbliche Condensationswasser (Nr. 4) vom Leuchtgas oder vom Weingeist entfärbt ebenfalls viel Jodstärkelösung, darum war es unmöglich, in diesen Fällen eine Reaction auf Salpetersäure, salpetrige Säure oder Wasserstoffsuperoxyd mit Zuhülfenahme von Jodkalium zu erhalten. Nimmt man eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Kali, in der Kleister und Schwefelsäure eben eine Bläuung bewirkt, und läfst dieselbe einige Stunden lang mit dem gelblichen Condensationswasser (Nr. 4) in Berührung, so erhält man momentan keine Färbung mehr; erst den Tag darauf war eine Spur davon sichtbar.

Die organische Substanz scheint aber nach und nach, vielleicht durch die Einwirkung der zugesetzten Schwefelsäure, die Eigenschaft zu verlieren, die Jodstärke zu entfärben, denn es bläuen sich die gelblichen Condensationswasser (Nr. 4) nach einigem Stehen mit dem Kleister und der verdünnten Schwefelsäure, wenn auch in den meisten Fällen lange nicht so stark als die farblosen Portionen. Aehnlich haben Béchamp und Pettenkofer gesehen, dafs durch Harn entfärbte Jodstärke sich durch Zusatz von etwas Chlorwasser oder Salpetersäure wieder bläut, durch welche Stoffe offenbar die entfärbende organische Substanz zerstört wird.

Dieselbe organische Substanz scheint endlich bei längerer Berührung die salpetrige Säure in der That zu zerstören. In der Portion Nr. 4 der Weingeistflamme, in der nicht sehr viel organische Substanz angehäuft war, entwickelte sich nach 24stündigem Stehen mit dem Kleister und der verdünnten Säure ein reichlicher blauer Niederschlag; in dem viele organische Stoffe einschliefsenden Wasser von der Verbrennung des Leuchtgases aber trat nach einem Tag nur eine geringe Bläuung ein. Vor Allem sieht man nach mehrtägigem Stehen der Condensationswasser die Jodausscheidung sehr abnehmen, ja nahezu verschwinden, wenn auch in früherer Zeit die Reaction eine sehr starke war; oder es ist, wenn in den ersten Portionen der übergehenden Flüssigkeit auch viel salpetrige Säure sich findet, später, nachdem Flüssigkeit mit organischen Substanzen dazu gekommen ist, keine salpetrige Säure mehr zu entdecken. In dem durch die Verbrennung von Wasserstoffgas von unvollkommenen Verbrennungsproducten freiem Wasser bleibt sich dagegen die Stärke der Reaction immer gleich. Die organischen Substanzen zersetzen wahrscheinlich dabei die salpetrige Säure, indem sie sich auf Kosten ihres Sauerstoffs oxydiren, in Stickgas, was nach den Beobachtungen von Schönbein mehrere organische Stoffe thun, z. B. Leim, Stärke, Milchzucker u. s. w. Ich habe mich überzeugt, dafs keine Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure eingetreten ist; ich habe die längere Zeit gestandene condensirte Flüssigkeit mit einem Stückchen amalgamirten Zinks erwärmt, um die etwa vorhandene Salpetersäure in salpetrige Säure zu verwandeln, aber nach dieser Behandlung keine salpetrige Säure nachweisen können.

Ich mufs bei dieser Gelegenheit noch bemerken, dafs auch Meifsner in seinem citirten Werke über den Sauerstoff (S. 244) auf eine Substanz aufmerksam gemacht hat,

welche die Oxydation des Jodkaliums verhindert und mit der man schon ausgeschiedenes Jod reduciren und Jodstärke entfärben kann. Die Zersetzung des Jodkaliums wird z. B. verzögert durch Wasser, in dem der Phosphor sich langsam oxydirt hat, nachdem er daraus die Phosphorsäure und phosphorige Säure durch Kalk- oder Barytwasser ausgefällt und dann das Filtrat neutral gemacht hatte. Viele organisch-saure Alkalisalze, z. B. essigsaures Ammoniak, hindern ebenfalls; das Gleiche leistet nach Meifsner Wasser, durch welches Ozon geleitet worden ist; er nennt daher diefs Wasser, das ihm ein Ozonid zu sein scheint, Ozonwasser. In wie weit dieses Ozonwasser mit der Eigenschaft gewisser organischer Substanzen nach Pettenkofer's und unseren Angaben zusammenhängt, ob in diesen organischen Substanzen ebenfalls Ozonwasser wirkt, vermag ich vorläufig noch nicht zu entscheiden; für den Harn, der sehr viel Jodstärke augenblicklich entfärbt, wäre diefs von Bedeutung, da das Ozonwasser dann wahrscheinlich von den Oxydationsprocessen im Organismus herrühren würde.

Unsere Experimente zeigen auf jeden Fall, dafs bei diesen Verbrennungen unter Umständen salpetrigsaures Ammoniak auftreten kann; sie zeigen aber auch, dafs beide Stoffe, die salpetrige Säure und das Ammoniak, sich nicht nothwendig mit einander bilden müssen, wenigstens fanden wir in den farblosen Flüssigkeiten bei vollständiger Verbrennung nur salpetrige Säure und kein Ammoniak. Es giebt aber Bedingungen, bei denen beide mit einander entstehen, aber auch solche, bei denen keines von beiden oder vielleicht nur Ammoniak entsteht.

Der Ausspruch von Meifsner, dafs die Bildung von Ammoniaknitrit nicht so allgemein vorkommt, als Schönbein es annimmt, und dafs bei den eben berührten Verbrennungen vorzüglich Wasserstoffsuperoxyd auftrete, ist

daher nicht gerechtfertigt; namentlich ist es für die angegebenen Fälle falsch, dafs das Ammoniak aus der atmosphärischen Luft herrühre. Die Versuche von Schönbein gelingen nach vielfältigen Erfahrungen nicht immer so ganz leicht, sondern es sind eben wie zu jedem Versuch gewisse Bedingungen nöthig, die wir leider bis jetzt noch nicht alle kennen. Schönbein hat nicht gemeint, dafs sich unter allen Umständen salpetrigsaures Ammoniak erzeuge; er hat z. B. nach eigener Aussage bei der Verdampfung von Wasser in einer erwärmten offenen Platinschale oder bei einem in gröfserem Mafsstab in einer kupfernen Blase angestellten Versuch mit Jodkaliumkleister manchmal eine starke Bläuung, manchmal aber gar keine erhalten; er ist geneigt, diese Unterschiede von Temperaturverschiedenheiten abzuleiten. Auch Meifsner sagt, dafs er nicht in allen Fällen das Wasserstoffsuperoxyd antraf. Meifsner hielt bei seinen Versuchen ganz andere Bedingungen ein, als Schönbein und wir; er unterhielt nämlich, wie schon angegeben, bei seinen Versuchen immer einen starken Luftzug mit der Luftpumpe und verhütete so sorgfältig die Erhitzung in der Umgebung der Flamme, während die unserigen ohne Vermeidung der Erwärmung und bei geringem Luftzutritt gemacht worden sind. Ich will also die Resultate Meifsner's nicht als falsch bezeichnen, da ich nach seiner Methode nicht arbeitete; nur darf Meifsner nicht diejenigen von Schönbein für unrichtig halten, weil sie mit den seinigen differiren. Wir können noch lange nicht die complicirten hier ins Spiel kommenden Verhältnisse durchblicken und aus ein Paar nach einer Richtung hin angestellten Experimenten allgemeine Schlüsse ziehen.

IV. — Es wäre nun noch nöthig gewesen, zuzusehen, wie es mit der Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak steht,

wenn man nach Schönbein Wasser in einem erhitzten Platintiegel abdampft, oder auch Wasser entweder in einem offenen Gefäfs bei 40 bis 70° oder auf Leinwand und Filtrirpapier verdunsten läfst. Ich habe die betreffenden Experimente von Schönbein nicht auf die von ihm angegebene Art und Weise wiederholt, da ich überzeugt bin, dafs dieselben bei gehöriger Beachtung aller Cautelen sich als völlig richtig erweisen. Ich habe aber Gelegenheit gehabt, die Entstehung von salpetrigsaurem Ammoniak aus Wasser und dem Stickstoff der atmosphärischen Luft bei Verdunstung von Wasser auf eine andere Weise zu beobachten, wovon sich Meifsner in nächster Nähe hätte überzeugen können.

L. Thiry, Assistent am physiologischen Institut in Göttingen, suchte in einer Arbeit, welche zunächst die Veranlassung zu meinen Untersuchungen gab, mittelst einer neuen Methode die Gegenwart von Ammoniak im Blute, im Harn und der Exspirationsluft zu entscheiden (Zeitschrift für rationelle Medicin, 1863, [3] XVII, 166). Thiry wendete als sehr feines Erkennungsmittel für freies oder gebundenes Ammoniak das schon oben genannte und gebrauchte Nefsler'sche Reagens an. Dasselbe färbt sich allerdings schon durch sehr geringe Mengen Ammoniak braun und setzt einen flockigen Niederschlag ab; es möchte ihm aber die auch von Bohlig empfohlene Sublimatlösung für freies oder kohlensaures Ammoniak und mit etwas kohlensaurem Kali versetzt für andere Ammoniaksalze in nichts nachstehen.

Die nähere Beschreibung des von Thiry zum Nachweis des Ammoniaks im Blute und im Harne verwendeten Apparats ist im Originale zu ersehen; hier genügt es, das Princip desselben anzugeben. In einen gröfseren durch einen dreifachdurchbohrten Pfropf verschlossenen Kolben mündeten drei Glasröhren. Durch die eine konnte man das Blut direct aus der Ader oder den Harn eintreten lassen. Durch die zweite

Glasröhre stand der Kolben mit einem kleinen Vorlagekölbchen in Verbindung, das seinerseits mit einem das Nefsler'sche Reagens enthaltenden Glasrohr und diefs mit dem Recipienten einer Luftpumpe verbunden war; durch die Luftpumpe sollte im ganzen Apparat ein luftverdünnter Raum erzeugt, die Flüssigkeit im gröfseren Kolben bei verschiedener Temperatur gekocht und die Luft durch das Reagens gezogen werden. Nach Oeffnen einer Klemme war es endlich möglich, von Zeit zu Zeit neue Luft, welche über eine Röhre mit concentrirter Schwefelsäure gestrichen und so ammoniakfrei gemacht war, durch die dritte Glasröhre in den Kolben einströmen zu lassen.

Es stellte sich nun bei Thiry's Versuchen heraus, dafs zum Eintreten der Ammoniakreaction im Nefsler'schen Reagens sowohl aus dem Blute als auch aus dem Harn eine höhere Temperatur absolut nöthig ist. Thiry hat aus Blut und Harn eine Stunde lang und darüber bei gewöhnlicher Temperatur Gas entwickelt, aber trotz des lebhaftesten Kochens nicht die mindeste Veränderung im Nefsler'schen Reagens erhalten. Diefs ist eine sehr eigenthümliche Erscheinung, denn man hätte vielmehr erwarten sollen, dafs wenigstens aus dem alkalisch reagirenden Blute das etwa vorhandene Ammoniak unter der Luftpumpe sich leicht austreiben lasse. Bei 50° C. zeigten sich nach $^1/_4$- bis $^1/_2$stündigem Auspumpen von Blut oder Harn die ersten Anfänge einer Bräunung des Reagens; bei 60° verstärkte sich in einer Viertelstunde die Trübung und bei 60 bis 70° trat die Reaction sogleich sehr stark ein. Thiry schlofs daraus, dafs die betreffende Ammoniakverbindung erst in der Wärme flüchtig ist und er glaubte, sie bestehe aus milchsaurem Ammoniak.

Den Herren Pettenkofer und Voit, welche gegründete Bedenken gegen das Vorhandensein von Ammoniak in dem Blute und der Exspirationsluft haben, fiel es alsbald

auf, dafs das Ammoniak in Thiry's Versuchen nur bei einer gewissen Temperatur und erneutem Luftzutritt nachzuweisen war; denn Thiry liefs allemal neue Luft zutreten, sobald die Flüssigkeiten auf eine andere Temperatur gebracht werden sollten. Herrn Prof. Pettenkofer kam nun zuerst der Gedanke, ob das Auftreten von Ammoniak unter diesen Umständen nicht mit der von Schönbein angegebenen Thatsache einer Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak bei der Verdunstung von Wasser in höherer Temperatur und der Gegenwart von atmosphärischer Luft in Verbindung stehen möchte. Diefs sollte geprüft werden.

Es ist, wie wir uns überzeugt haben, keinem Zweifel unterworfen, dafs die Versuchsresultate Thiry's vollkommen richtig sind. Bei Anwendung von Blut oder frisch gelassenem Harn färbt sich ohne Erwärmen das Reagens nicht im Mindesten, aber sogleich sehr stark, wenn man auf 50 bis 65° C. erhitzt. Rührt aber diefs Ammoniak auch aus dem Blut oder Harn her?

Ist bei den Versuchen von Thiry die Möglichkeit einer Entstehung von salpetrigsaurem Ammoniak nach obiger Voraussetzung gegeben, so sind dieselben natürlicherweise nicht beweisend für einen Ammoniakgehalt der thierischen Flüssigkeiten. Es war diefs leicht zu entscheiden, denn in diesem Falle mufsten andere Stoffe, welche sicherlich kein Ammoniak enthalten, mit Thiry's Apparat unter ähnlichen Verhältnissen das gleiche Verhalten zeigen.

Wenn man den gröfseren Kolben nur mit trockener Luft füllt, die Luft aus demselben durch das Reagens durchpumpt und dann neue, von Ammoniak befreite Luft eintreten läfst, so sieht man auch nach häufiger Wiederholung durchaus keine Aenderung in der Farbe des Reagens, eben so wenig wenn man die Luft im Kolben auf 50 bis 70° C. erwärmt. In dem völlig trockenen Apparat ist also keine Ammoniak-

quelle gegeben und es tritt auch von Aufsen keines herein.

Giebt man in den gröfseren Kolben etwa 100 CC. destillirtes Wasser, so färbt sich das Reagens bei gewöhnlicher Temperatur auch nach sechsmaligem Auspumpen und Eintritt neuer atmosphärischer Luft nicht; wenn man aber das Wasser im gröfseren Kolben auf 50 bis 70° bringt, sechs Male mit je 12 Kolbengängen einer grofsen zweistiefligen Luftpumpe auspumpt und wieder neue Luft einläfst, so zeigt sich am Ende das Reagens deutlich gelblich gefärbt. Man könnte glauben, dafs sich hier schon aus dem Wasserdampf und dem Stickstoff der im Kolben befindlichen und neu zutretenden atmosphärischen Luft unter dem Einflufs einer Temperatur von 50 bis 70° salpetrigsaures Ammoniak gebildet habe. Dem ist aber höchst wahrscheinlich nicht so. Denn es zeigte sich bald, dafs das angewendete, im kupfernen Destillirapparat des Laboratoriums destillirte Wasser zum Nefsler'schen Reagens gegossen, dasselbe ebenfalls schwach gelblich färbt; auch bei Bohlig findet sich eine Angabe, nach der wohl manche Quellwasser frei von Ammoniak sind, nie aber das ohne die gröfste Vorsicht bereitete destillirte Wasser. Diefs Ammoniak kann sich beim Destilliren erst gebildet haben, oder es geht aus dem Regenwasser mit über, das zur Bereitung des destillirten Wassers diente und das nach Schönbein immer kleine Mengen Ammoniaknitrits enthält. Es wird also beim Versuche mit dem destillirten Wasser wahrscheinlich nur das im destillirten Wasser schon vorhandene, mit salpetriger Säure verbundene Ammoniak ausgetrieben, was auch dadurch noch erhärtet wird, dafs die deutlichste gelbe Färbung im Glasrohr mit dem Reagens war, dann nach Zusatz des Nefsler'schen Reagens im Condensationswasser des Vorlagekölbchens, dann im ursprünglichen destillirten Wasser und gar keine mehr im zurückgebliebenen Wasser

des gröfseren Kolbens. Thiry hat das gleiche Experiment schon gemacht, aber nach dem Erwärmen des Kolbens nur ein Mal ausgepumpt und keine neue Luft eintreten lassen, daher hat er in diesem Fall nie Ammoniak gefunden; wir haben, wie gesagt, mehrere Male auspumpen müssen, um eine schwache gelbliche Färbung zu erhalten. Es könnte jedoch auch in dem von Thiry angewendeten destillirten Wasser kein Ammoniak vorhanden gewesen sein.

Es ist nicht möglich, in dem beim Versuch vorgelegten Nefsler'schen Reagens nach aus dem Wasser kommender salpetriger Säure zu suchen, da dasselbe schon ursprünglich grofse Mengen enthält und mit Jodkaliumkleister und verdünnter Schwefelsäure alsbald dunkelblau wird. Diese salpetrige Säure rührt von der im Nefsler'schen Reagens befindlichen Kalilauge her, die auch nach Schönbein's Erfahrung meist Ammoniaknitrit enthält; defshalb entsteht auch bei Bereitung des Nefsler'schen Reagens nach Zusatz der Kalilösung zur Auflösung von Jodquecksilber im Jodkalium fast immer ein brauner Niederschlag. Man kann aber das Wasser im grofsen Kolben und im Vorlagekölbchen mit Jodkaliumkleister auf salpetrige Säure prüfen, man erhält aber in keinem sogleich eine Zersetzung des Jodkaliums, es ist also nur sehr wenig salpetrige Säure vorhanden. Stellt man aber mit dem ursprünglich angewendeten destillirten Wasser in Hinsicht der Zeit des Eintritts der blauen Färbung Vergleiche an, so ergiebt sich bei gleichen Mengen Wasser, Jodkaliumkleister und verdünnter Schwefelsäure constant, dafs das destillirte Wasser erst nach einem Tag sich schwach bläut, während das Wasser aus dem gröfseren Kolben, in dem sich alle salpetrige Säure angehäuft hat, diefs schon nach einigen Stunden thut und das Condensationswasser im Kölbchen noch nach einem Tag ungefärbt ist. Da wir das gleiche Verhalten noch bei späteren Versuchen wahrnahmen, so schien uns daraus

hervorzugehen, dafs das salpetrigsaure Ammoniak bei der Erwärmung auf 50 bis 70° sich in salpetrige Säure, die beim Wasser zurückbleibt, und in Ammoniak, das fortgeht und im Nefsler'schen Reagens aufgenommen wird, zerlegt. Herr Prof. Pettenkofer hat diefs mit einer Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak bestätigt; kocht man dieselbe, wird wohl der gröfste Theil in Wasser und Stickgas zersetzt, ein Theil aber nicht, denn die entweichenden Dämpfe bräunen Curcumapapier und die Lösung wird allmälig stark sauer.

Macht man den gleichen Versuch mit Brunnenwasser, statt mit destillirtem Wasser, so entsteht wiederum bei gewöhnlicher Temperatur gar keine Färbung des Nefsler'schen Reagens, bei 50 bis 70° aber im Gegensatz zum vorigen Versuch eine kaum wahrnehmbare Tingirung. Man ist dem entsprechend auch nicht im Stande, mit dem sehr kalkhaltigen Brunnenwasser oder dem Condensationswasser des kleinen Kölbchens im Nefsler'schen Reagens eine Veränderung wahrzunehmen. Verglichen wir destillirtes Wasser, Brunnen- und Regenwasser nach Zusatz gleicher Mengen Jodkaliumkleisters und verdünnter Schwefelsäure auf den Eintritt der blauen Färbung, so sahen wir dieselbe im Regenwasser nach mehreren Stunden erscheinen, während zu dieser Zeit das Brunnenwasser und destillirte Wasser noch vollkommen farblos waren; dann färbte sich das Brunnenwasser, vielleicht in Folge einer Umwandlung des in demselben befindlichen Nitrates in Nitrit unter Oxydation des Kleisters, und erst später das destillirte Wasser; nach Zusatz von Eisenoxydulsalz oder essigsaurem Blei zum Kleister und den Wassern war zu der Zeit, als mit verdünnter Schwefelsäure in allen drei schon eine Oxydation des Jodkaliums eingetreten war, noch nichts davon wahrzunehmen. Im ursprünglichen Brunnenwasser erscheint auch hier die Bläuung später als im

Wasser aus dem Kölbchen und in diesem später als in dem aus dem gröſseren Kolben.

Es findet also unter den gegebenen Bedingungen bei Anwendung von destillirtem Wasser oder von Brunnenwasser allein keine Entstehung von irgend erheblichen Mengen Ammoniak aus den Elementen statt.

Aendert man aber den Versuch so ab, daſs man in den Kolben eine ammoniakfreie organische Substanz, z. B. Schnitzel von Filtrirpapier, einbringt und diese mit etwas Brunnenwasser befeuchtet, so tritt zwar ohne Erwärmen nie eine Spur einer Reaction ein, beim Erhöhen der Temperatur auf 50 bis 70° C. entsteht jedoch sogleich beim ersten Auspumpen im Neſsler'schen Reagens eine gelbe Färbung, und nach dem vierten Auspumpen mit je 12 Kolbenzügen hat sich darin ein starker rothbrauner Niederschlag abgesetzt. Die Prüfung des rückständigen Wassers im Kolben auf salpetrige Säure ergab zwar keine augenblickliche Zersetzung des Jodkaliums, jedoch bläute sich dasselbe mit Jodkaliumkleister und etwas Schwefelsäure in viel kürzerer Zeit, als das vor dem Versuch mit dem Filtrirpapier länger in Berührung gestandene Wasser.

Ganz das Gleiche ergiebt sich bei Anwendung von reiner Leinwand statt des Filtrirpapiers. Ich habe vergleichende Versuche mit Harn und Wasser mit Leinwand gemacht; schon beim ersten Auspumpen des Apparats mit je 12 Zügen der groſsen zweistiefeligen Luftpumpe war bei beiden Flüssigkeiten im Reagens eine weiſsliche Trübung entstanden und beim vierten Auspumpen hatte sich ein rothbrauner Niederschlag abgesetzt, der bei Benutzung von Wasser und Leinwand eher stärker erschien, als beim Harn. Im Condensationswasser des kleinen Kölbchens ist mit dem Reagens noch Ammoniak zu finden, im zurückbleibenden des gröſseren Kolbens nur in Spuren oder keines. Versetzt man das zum

Versuch angewendete Brunnenwasser, das Wasser im Kölbchen und das im gröfseren Kolben mit Jodkaliumkleister und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so tritt in keinem gleich eine Bläuung ein; nach zwei Stunden erscheint sie im Wasser des Kolbens, erst später in dem des Kölbchens, während das ursprüngliche Brunnenwasser zu dieser Zeit noch ganz farblos war.

Giebt man zum Papier oder zur Leinwand kein Wasser, so bekommt man auch beim Erhitzen bis auf 80° C. und vielmaligem Auspumpen nicht die leiseste gelbliche Färbung im Nefsler'schen Reagens, ein Beweis, dafs kein Ammoniak in den Apparat eintrat und im Papier oder der Leinwand keines vorhanden war. Es tritt bei Gebrauch von Brunnenwasser allein oder von Papier und Leinwand allein keine Ammoniakreaction auf, aber eine sehr intensive, sobald man beide mit einander anwendet; es kann daher keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs das Ammoniak neu gebildet worden ist. Diefs kann wohl nicht anders geschehen als durch Entstehung von salpetrigsaurem Ammoniak aus Stickstoff und Wasser unter den gegebenen Bedingungen; die Mitwirkung der organischen Substanzen, Papier und Leinwand, begünstigen sehr die Bildung desselben.

Schon Schönbein hat eigentlich das gleiche Experiment gemacht und das gleiche Resultat gesehen, als er mit Wasser benetzte Bogen Filtrirpapier oder Leinwandstücke an der Luft abtrocknen liefs und dann mit Wasser auszog, wobei gröfsere Mengen von salpetrigsaurem Ammoniak entstehen, als wenn man reines Wasser bei 40 bis 70° C. an offener Luft verdampft. Beim Auspumpen mit der Luftpumpe und beim Erwärmen des Kolbens auf 70° verdampft sehr schnell Wasser, und wenn dabei Stickstoff zugegen ist und namentlich wenn man in den warmen Dampf von Zeit zu Zeit neue atmosphärische Luft eintreten läfst, so sind alle Bedingungen

für eine reichliche Entstehung von salpetrigsaurem Ammoniak nach Schönbein's Auffassung gegeben.

Wenn man im Stande wäre, so wie das Wasser so auch den andern zur Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak nöthigen Stoff, den Stickstoff, abzuschliefsen, so dürfte, wenn unsere Voraussetzungen richtig sind, eine Färbung des Nefsler'schen Reagens bei Anwendung von Papier oder Leinwand, oder auch von Blut und Harn, sich nicht einstellen. Wir haben diefs versucht, indem wir zuerst durch den ganzen Apparat nach der Füllung mit Wasser und Leinwand so lange reines Wasserstoffgas leiteten, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben war, und dann unter fortwährendem Einleiten des Gases allmälig auf 70° erwärmten. Das Reagens färbte sich nun bei dieser Temperatur nach mehrmaligem Auspumpen mit der Luftpumpe allerdings schwach gelb, aber es entstand kein brauner Niederschlag; dieser zeigte sich aber gleich, als man statt des Wasserstoffgases von Ammoniak freie Luft eintreten liefs. Das Eindringen von geringen Mengen von Stickstoff und also eine schwach gelbliche Färbung des Reagens sind bei der Einrichtung des Apparats nicht zu vermeiden, da bei der Luftverdünnung und den vielen Verbindungsstücken die Verhütung eines Eintritts von atmosphärischer Luft durch die Caoutchoucröhren zu den Unmöglichkeiten gehört. Drückt man das Wasserstoffgas durch den Apparat continuirlich durch, statt es von Zeit zu Zeit mit der Luftpumpe auszusaugen, so ist wohl der Eintritt von Stickgas zu vermeiden und das Reagens färbt sich auch nach langer Zeit nicht im Mindesten, aber die Färbung vermehrt sich nicht auffallend, wenn man nachher atmosphärische Luft durchdrückt. Es ist also der plötzliche Eintritt von Stickgas in den auf 60 bis 70° erwärmten Kolben und namentlich eine starke, durch den Zug der Luftpumpe unterstützte Wasserverdunstung für die Entstehung des salpetrig-

sauren Ammoniaks sehr günstig. Das Ausbleiben der Färbung im Nefsler'schen Reagens unter den letzten Verhältnissen ist wieder ein Beweis, dafs das Ammoniak bei den früheren Versuchen neu gebildet und nicht zufällig in den Apparat gekommen oder mit dem Wasser und der Leinwand eingeführt worden ist. Das erste Experiment mit dem Wasserstoffgas lehrt uns wenigstens, wie bei möglichster Vermeidung des Stickstoffzutritts die Ammoniakreaction ungleich schwächer ausfällt als ohne dieselbe.

Nicht so sicher als der Nachweis des Ammoniaks gelang in Thiry's Apparat der von salpetriger Säure; diese konnte nicht im Nefsler'schen Reagens gesucht werden, sondern nur in der Flüssigkeit des Kölbchens und des Kolbens, woselbst nicht momentan eine Reaction erhalten wurde, sondern nur früher als in dem zum Versuch gebrauchten Wasser. Nach Schönbein's schon oben citirter Entdeckung sind organische Substanzen, z. B. Sägespähne, Baumwolle, Kleister u. s. w. im Stande, durch Sauerstoffentziehung aus Nitraten Nitrite zu bilden und schliefslich auch den Nitriten den Sauerstoff zu nehmen und dabei Ammoniak frei zu machen. Ich glaube nun, dafs bei unseren Versuchen bei der höheren Temperatur das entstandene Ammoniaknitrit, wie vorher von einer Lösung desselben gezeigt wurde, sich zerlegte in fortgehendes Ammoniak und salpetrige Säure; die salpetrige Säure blieb wohl gröfstentheils beim Wasser im Kolben, wurde dort aber unter Oxydation der Leinwand oder des Papiers wahrscheinlich noch weiter zerlegt; defshalb war auch diese Säure nur in Spuren vorhanden, während das Ammoniak sehr deutlich nachgewiesen werden konnte. Durch unsere Verbrennungsversuche mit Leuchtgas und Weingeist haben wir eine gleiche Wirkung der organischen Substanzen auf Nitrite erkannt, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzte sich damit nach und nach die salpetrige Säure; das

Wasser erhielt aber zugleich die Fähigkeit Jodstärke zu entfärben. Das Gleiche war nun auch hier zu bemerken und diefs mag mit von Einflufs auf das schwache Eintreten der Reaction auf salpetrige Säure gewesen sein. Das nach dem Versuch von dem Papier und der Leinwand aus dem Kolben genommene Wasser und auch das Condensationswasser im Kölbchen entfärbt nämlich kleine Mengen blauer Jodstärke. Ja sogar die bei den Versuchen mit destillirtem Wasser im Kolben und in noch höherem Grade die im Kölbchen befindliche Flüssigkeit macht schwache Lösungen von Jodstärke farblos, womit auch die oben gemachten Angaben stimmen, nach denen das Wasser aus dem Kolben immer stärker und früher die Reaction auf salpetrige Säure giebt, als das ursprüngliche destillirte Wasser und namentlich als das Wasser aus dem kleinen Kölbchen. Die entsprechenden bei den Experimenten mit Brunnenwasser erhaltenen Flüssigkeiten hatten auch die Eigenschaft, Jodstärke zu entfärben, aber in viel geringerem Grade als die mit destillirtem Wasser, daher man nur äufserst verdünnte Lösungen von Jodstärke anwenden durfte, um die Entfärbung zu sehen.

Da sich mit Thiry's Apparat bei Anwendung von Wasser und Papier oder Leinwand Ammoniak nachweisen läfst, das sich aus Wasser und Stickstoff mit Hülfe einer sich oxydirenden stickstoff- und ammoniakfreien organischen Substanz erzeugt haben mufs, und zwar nicht weniger als bei dem gleichen Verfahren mit Harn oder Blut, so ist es nicht erwiesen, dafs das Ammoniak im letzten Falle aus dem Harn oder Blut stammt. Vielmehr sind auch bei Thiry's Versuchen alle Bedingungen zur Erzeugung von Ammoniak aus Wasser und Stickstoff erfüllt, und er macht offenbar das gleiche Experiment wie Schönbein, der in bei 40 bis 70° C. an offener Luft verdampfendem reinstem Wasser etwas salpetrigsaures Ammoniak fand, oder in gröfserer Menge, wenn er

mit Wasser benetzte Bogen Filtrirpapier oder Leinwand' an der Luft trocknen läfst, nur ist bei Thiry die mithelfende organische Substanz im Harn oder Blut und eine durch die Luftpumpe beschleunigte Wasserverdunstung gegeben.

Thiry hat nur einen einzigen schon angegebenen Controlversuch gemacht, um sich zu überzeugen, ob das Ammoniak nicht wo anders herrühre, als aus dem Harn oder dem Blut. Er hat nämlich in dem gröfseren Kolben wenig destillirtes Wasser nach einmaligem Auspumpen des Apparats längere Zeit auf 70° erhitzt und keine Färbung des Nefsler'schen Reagens gesehen. Dasselbe Ergebnifs hatten aber auch unsere oben erwähnten Versuche, bei denen in dem gleichen Fall nur nach vielmaligem Auspumpen und erneutem Zutritt von atmosphärischer Luft eine schwache Färbung eintrat, jedoch war das Resultat ein ganz anderes, wenn eine organische Substanz mitwirkt. Wenn das Ammoniak aus dem Harn oder Blut käme, so wäre nicht abzusehen, warum der öftere Eintritt neuer Luft in den Apparat das Auftreten von Ammoniak so sehr begünstigt, und noch weniger warum, wie wir beobachtet, unter diesen Umständen die Ammoniakreaction gar keine Grenze hat, sondern in infinitum fortgeht, wenn man neues Reagens vorlegt. Dann wäre auffallend, dafs sich bei Blut oder Harn, wenn man nur bis 50° C. erwärmt, kein Ammoniak entdecken läfst, und immer erst bei 60 bis 70° C., genau bei der Temperatur, bei der auch unter Anwendung von Papier und Leinwand das Reagens sich färbt. Alle diese Erscheinungen lassen sich nur dann befriedigend erklären, wenn man eine Erzeugung von Ammoniak auf die von Schönbein angegebene Weise annimmt.

Thiry suchte noch auf eine andere Art das Ammoniak im Blute oder Harn darzuthun. Er erwärmt diese Flüssigkeiten in einem Kolben und hält in die Dämpfe Hämatoxylinpapier oder das Nefsler'sche Reagens, die ihm in der That

das Vorhandensein von Ammoniak anzeigten. Auch hier ist, abgesehen von anderen Möglichkeiten, z. B. der Zersetzung von Harn- oder Blutbestandtheilen durch die höhere Temperatur, die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak nicht ausgeschlossen; hat ja doch Schönbein gesehen, dafs mit reinem Wasser getränkte und einige Zeit den Dämpfen von reinstem Wasser ausgesetzte Filtrirpapierstreifen den angesäuerten Jodkaliumkleister deutlich bläuen. Es könnte eingewendet werden, das salpetrigsaure Ammoniak färbte wohl das Nefsler'sche Reagens, jedoch nicht das Hämatoxylin; es wäre aber nicht undenkbar, dafs, wie schon angegeben, das Ammoniaknitrit sich bei der höheren Temperatur zersetzt und Ammoniak frei wird; jedenfalls kommt hier die unten noch näher zu besprechende rasche Zersetzung des Hämatoxylins auf befeuchtetem Papier und in der Wärme in Betracht. Thiry setzte ferner zu frischem Blutserum das Nefsler'sche Reagens direct zu, und sah dabei eine nach längerem Stehen sich nicht vermehrende Färbung des letzteren eintreten. Das Nefsler'sche Reagens ist aber stark alkalisch. Thiry meint zwar, die weitergehende zersetzende Einwirkung des Reagens auf das Serum beginne erst bei höherer Temperatur, er bringt aber keinen Beweis für diese Behauptung. Thiry sagt selbst im Eingang seiner Schrift, dafs die Behandlung des Bluts mit noch so verdünnten ätzenden Alkalien für die Untersuchung auf Ammoniak durchaus zu verwerfen ist, da dadurch leicht gewisse Bestandtheile desselben zersetzt werden können. Versuche, welche Herr Oertel bei einer anderen Gelegenheit im Laboratorium von Prof. Voit angestellt hat, zeigen, dafs sich bei Zusatz von Kalilösung zu frischem Blut momentan so viel mit Curcumapapier nachweisbares Ammoniak entwickelt, dafs dasselbe unmöglich von präexistirendem Ammoniak abgeleitet werden kann; diese Entwickelung von Ammoniak hört auch nicht

alsbald auf, sondern dauert lange Zeit fort. Es ist möglich, dafs sich das Kali der paar Tropfen des Nefsler'schen Reagens durch die Kohlensäure des Serums in kohlensaures Kali verwandelt und dadurch Thiry sich täuschen liefs, nur eine zeitweise Ammoniakentwickelung anzunehmen; das mit Kohlensäure behandelte Reagens giebt nämlich mit Ammoniak keine Färbung mehr. Das gleiche Bedenken gilt für den Nachweis von Ammoniak bei directem Zusatz des Nefsler'schen Reagens zum Harn; man braucht zu Harn nur etwas Kalilösung oder Kalkwasser zuzusetzen und den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch wahrzunehmen, um überzeugt zu sein , dafs hier eine Zersetzung irgend eines Harnbestandtheils stattfindet; wenn auch eine reine Harnstofflösung und die anderer bekannter Stoffe im Harn bei dieser Behandlung noch nicht zersetzt werden, so sind noch genug andere uns leider unbekannte Producte im Harn vorhanden, die sich gerade ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen der Reindarstellung bis jetzt entzogen. Herr Prof. Voit hält defshalb auch die Schlösing'sche oder Neubauer'sche Methode der Ammoniakbestimmung im Harn nicht beweisend für das, was sie beweisen soll, und er wird in Bälde Notizen über einen solchen aufserordentlich leicht sich zersetzenden Körper im Harn veröffentlichen.

Es ist also durch diese Experimente Thiry's die Frage nach dem Vorkommen von Ammoniak im Blut und Harn nicht entschieden.

Wenn das Ammoniak ein normaler Bestandtheil des Bluts ist, so konnte es nicht nur in den Harn, sondern auch wahrscheinlich in die Exspirationsluft übergehen, daher hat Thiry schliefslich diese auch in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Er hält es für eine keineswegs erledigte Frage, ob Ammoniak darin sich finde oder nicht. Er referirt über die Versuche von Marchand, der in der Exspirationsluft

Ammoniak entdeckt haben will; dann über die von Reuling, der so wenig davon fand, dafs er es ganz von eingeathmetem Ammoniak oder von in Zersetzung begriffenen Substanzen der Mundhöhle ableitet; die positiven Experimente von Richardson und Wiederhold sind nach ihm nicht beweiskräftig, er schenkt aber denen von Thompson, durch welche bei einem gesunden Menschen in 24 Stunden 0,073 Grm. Ammoniak mit 0,060 Grm. Stickstoff nachgewiesen wurden, das meiste Vertrauen, weil dabei das Ammoniak aus der Inspirationsluft vorerst weggenommen worden war.

Die Versuche, wie sie Thiry am Menschen anstellte, um die Gegenwart des Ammoniaks in der Athemluft darzuthun, sind nach seiner eigenen Aussage nicht ganz frei von jedem Einwand.

Er bereitete sich sehr empfindliches Hämatoxylinpapier, das sich befeuchtet an der Luft zwar in wenigen Minuten bläut, aber in die Mundhöhle eingebracht schon in kürzerer Zeit, ja durch einen einzigen Athemzug. Ich habe mich aufs Bestimmteste überzeugt, dafs wenn man den Controlstreifen des befeuchteten Hämatoxylinpapiers nicht nur einfach an der Luft liegen läfst, sondern wirklich unter die gleichen Bedingungen setzt, wie den in den Mund gehaltenen, d. h. wenn man auf die Körpertemperatur erwärmte und mit Wasser gesättigte Luft darüber bläst, die Bläuung nicht später eintritt als in der Mundhöhle. Das nach Thiry's Methode bereitete Hämatoxylinpapier ist seiner grofsen Empfindlichkeit halber, da es sich an der Luft schon in der kürzesten Zeit bläut, ein höchst unzuverlässiges Mittel. Die Bläuung dieses Papier rührt unter diesen Umständen von einer raschen Zersetzung des gelösten Hämatoxylins her. Nach den Untersuchungen von Schönbein (Sitzungsber. d. bayr. Acad., 21. Juli 1860) zersetzen sich Lösungen der Pyrogallussäure und des Hä-

matoxylins durch ozonisirte Luft augenblicklich, aber auch nach einiger Zeit durch gewöhnlichen Sauerstoff; ein Stückchen befeuchteten Hämatoxylinpapiers wird, wie ich mich überzeugt habe, in ozonhaltiger Luft sofort aufs Tiefste gebläut und ein mit Pyrogallussäurelösung getränktes Papier gebräunt. Dieselbe Sauerstoffaufnahme und Zersetzung tritt an der Luft allmälig ein und sie wird nur sehr beschleunigt durch die Gegenwart von Alkalien oder von Ammoniak; man kann daher nicht sagen, dafs nur durch Ammoniak die Pyrogallussäure braun oder das Hämatoxylin roth werde und diese Lösungen ein genaues Reagens für Ammoniak seien, denn es wird durch das Ammoniak nur eine schon gewöhnlich vor sich gehende Oxydation unterstützt. So wie durch Ammoniak findet die Zersetzung einen schnellen Ablauf, wenn die Lösung in dünner Schicht auf Papier dem Sauerstoff der Luft und einer höheren Temperatur in der Mundhöhle ausgesetzt ist. Schönbein giebt an, dafs eine farblose Hämatoxylinlösung bei 100° in einer Minute eben so tief sich färbt, als bei gewöhnlicher Temperatur in einem Tag. Es kann zwar auch bei der Abdunstung des Wassers aus dem Streifen Hämatoxylinpapiers salpetrigsaures Ammoniak erzeugt werden und es fände dann der gleiche Procefs statt, wie wenn man nach Schönbein mit Wasser benetzte Bogen Filtrirpapier trocknen läfst und dann im Wasserauszug salpetrigsaures Ammoniak nachzuweisen im Stande ist. Aber das Hämatoxylin färbt sich bekanntlich durch Ammoniaksalze mit einer stärkeren Säure nicht; man müfste also höchstens annehmen, dafs die salpetrige Säure des Nitrits sehr rasch durch das sich oxydirende Hämatoxylin des Sauerstoffs beraubt wird, wie Schönbein es für andere organische Substanzen erwiesen hat, und das Ammoniak frei wird.

Eben so unzuverlässig ist ein anderes Verfahren Thiry's das Ammoniak in der Athemluft darzuthun. Er brachte auf

dem Deckel eines Porcellantiegels einen Tropfen des Nefsler'schen Reagens in den weit geöffneten Mund, und sah dann in demselben nach einigen Athemzügen einen braunen Niederschlag entstehen. Das Nefsler'sche Reagens zeigt eben Spuren von Ammoniak an, und es ist kaum denkbar, dafs nicht im Munde eines Menschen geringe Mengen davon aus Speiseresten oder schlechten Zähnen sich entwickeln sollten. Wie grofs hier die individuellen Unterschiede sind, zeigt ein an uns angestellter Versuch. In meinem Munde färbte sich das Reagens nach einigen Athemzügen gelblich, und hatte nach einer Viertelstunde einen braunen Niederschlag abgesetzt; das in den Mund von Prof. Voit eingeführte hatte sich nach einer Viertelstunde noch nicht im Mindesten verändert. Ich bin Raucher und habe einige hohle Zähne, Herr Prof. Voit raucht nicht und besitzt gesunde Zähne.

Da nach den Versuchen Thiry's das Ammoniak erst bei einer viel höheren Temperatur als der des Körpers aus dem Blute entweicht, so mufs er, um den Uebergang desselben in die Exspirationsluft zu erklären, die höchst gewagte Annahme machen, dafs das Ammoniak von den Exspirationsgasen mitgerissen wird, oder, was ihm wahrscheinlicher ist, dafs die Ammoniakverbindung im Blute der Lunge zerlegt wird, ähnlich wie nach Schöffer die Kohlensäure.

Thiry giebt nur ein einziges Versuchsergebnifs an, gegen das sich ohne Wiederholung des Versuchs an und für sich nichts einwenden läfst; er machte bei Kaninchen die Tracheotomie und liefs die Thiere die Exspirationsluft durch das Nefsler'sche Reagens blasen, wobei sich *nach 20 Minuten* (!) ein deutlicher Niederschlag abschied. Waren diefs nun Mengen, die irgendwie berücksichtigenswerth sind, und läfst sich daraus deduciren, dafs die Verwandlung thierischer Stoffe in Ammoniak zu dem normalen Geschehen gehöre?

Ich bin nicht gewillt, das Vorkommen von Ammoniak in der Exspirationsluft überhaupt zu leugnen und es können immerhin Spuren in derselben vorhanden sein; so räume ich allenfalls ein, dafs von einem Menschen in 24 Stunden, wie Thompson's Beobachtungen ergeben, die aber noch sehr der Bestätigung bedürfen, 0,073 Grm. Ammoniak mit 0,060 Grm. Stickstoff ausgeschieden werden können; nur möchte ich darauf aufmerksam machen, dafs solche minimale Gröfsen, die gegenüber den an anderen Orten entfernten Stickstoffmengen geradezu verschwinden und weniger als die Fehlerquellen betragen, von gar keiner Bedeutung sind.

Der qualitative Nachweis von Ammoniak, wenn er auch ganz sicher stehen sollte, kann nicht genügen, um die Bedeutung eines Vorganges im Thierkörper zu eruiren, denn darum handelt es sich doch hier und nicht um eine Spielerei; man wird zuletzt mit den feinsten Reagentien überall Ammoniak finden. Es mufs immer das Wieviel festgestellt werden, wenn man wissen will, ob der Vorgang in Betracht kommen kann. Man täuscht sich aber selbst, wenn man mit den schärfsten Erkennungsmitteln qualitativ Ammoniak gefunden hat und dann quantitative Bestimmungen Anderer, die man controliren will, seinen weiteren Berechnungen zu Grunde legt.

Thiry nimmt nämlich an, im Harne würden im Tag nach Neubauer 0,627 Grm. Ammoniak ausgeschieden, in der Exspirationsluft nach Thompson 0,073 Grm., und er setzt hinzu, letztere Zahl müsse durch den Antheil, welchen die Haut habe, noch höher ausfallen, ohne aber für diesen Ausspruch einen Beleg beizubringen. Haben etwa Thiry's Versuche diese Zahlen sicherer gestellt? An einer anderen Stelle (S. 178) heifst es, es komme allerdings Ammoniak mit der Nahrung in den Darm, aber man könne daraus die *beträchtliche Menge*, welche sich im Harn finde und

den ganzen Tag durch Lungen und Haut den Organismus verlasse, nicht erklären; daher schliefst er mit gröfster Wahrscheinlichkeit auf eine durch ein Ferment eingeleitete Zersetzung von Harnstoff und anderen Extractivstoffen im Blut und den Geweben.

So lange diese beträchtliche Menge von Ammoniak in der Exspirationsluft die Zahl 0,073 Grm. im Tag nicht übersteigt, soll wie gesagt von unserer Seite nichts dagegen erinnert werden. Sollte es aber, wie es nach Thiry's Ausspruch den Anschein hat, versucht werden, diese Zahl durch einen Antheil, den die Haut noch hat, allmälig noch höher zu schrauben, ohne ein genügendes Experiment dafür vorbringen zu können, so müfste doch daran erinnert werden, dafs Andere über den Versuch, das Ammoniak mit Nefsler's Reagens nachzuweisen, schon hinausgegangen sind und dafs auch noch weitere quantitative Beobachtungen vorliegen, als die von Thompson, die wenigstens eben so gut gehört zu werden verdienen. Regnault und Reiset haben bekanntlich weder bei Hunden noch Kaninchen in der gesammten Perspirationsluft von 24 Stunden eine Spur Ammoniak gefunden; das gleiche zeigten die Versuche von Pettenkofer und Voit bei einem grofsen Hund und beim Menschen (diese Annalen Supplementband II, S. 59). Dafs an eine beträchtliche und für die Beurtheilung der Processe im Thierkörper berücksichtigungswerthe Ausscheidung von Ammoniak durch Haut und Lungen nicht gedacht werden kann, beweisen aufserdem die indirecten Versuche von Bischoff und Voit beim Hund, die von W. Henneberg beim Wiederkäuer, von Jul. Lehmann beim Schwein, von J. Ranke beim Menschen, bei denen unter gewissen Verhältnissen sämmtlicher Stickstoff der Nahrung im Harn und Koth erschien; vor Allem aber die zuletzt publicirten Versuche von Voit an der Taube (Sitzungsber. der bayr. Academie 1863),

bei der während 124 Tagen aller Stickstoff der unterdessen gefressenen Erbsen im Harn und Koth wieder gefunden wurde.

Schliefslich erfülle ich noch die Pflicht, Herrn Prof. Voit für die Unterstützung und fortwährende Mitbetheiligung bei dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Ueber die volumetrischen Beziehungen des Ozons;

von *J. L. Soret* *).

Andrews und Tait haben eine bemerkenswerthe Abhandlung über die volumetrischen Beziehungen des Ozons **) veröffentlicht, und kürzlich hat sich auch v. Babo mit diesem Gegenstande beschäftigt ***). Die Resultate, zu welchen ich

---

*) Compt. rend. LVII, 604.

**) Philosoph. Transactions f. 1860, 113. Die Resultate, zu welchen Andrews und Tait gekommen sind, scheinen nicht allgemein angenommen worden zu sein, was mich bestimmt hat, diesen Gegenstand wieder aufzunehmen unter Benutzung der Möglichkeit, nach dem von mir vor Kurzem (Compt. rend. LVI, 390 [daraus in diesen Annalen CXXVII, 38] und Arch. des sciences phys. et nat., nouvelle période, XVI, 208) beschriebenen Verfahren durch Electrolyse Sauerstoffgas mit einem starken Gehalt an Ozon darzustellen.

***) Beiträge zur Kenntnifs des Ozons in den Berichten der naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg i. Br., III. Bd., 1. Heft [daraus im II. Supplementband zu diesen Annalen, S. 265; vgl. auch v. Babo und Claus' Untersuchungen über das Volum des Ozons daselbst S. 297. *D. R.*]. Meine Untersuchungen waren fast ganz beendigt, als diese interessante Arbeit erschien, die übrigens ihrer Natur nach von der meinigen sehr verschieden ist.

nach ganz verschiedenen Verfahrungsweisen gekommen bin, stimmen mit den von diesen Forschern erhaltenen überein.

Für die Messung des Gasvolums habe ich einen sehr einfachen Apparat angewendet. Derselbe besteht aus einem 250 Cubikcentimeter fassenden Glasballon, welcher mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen ist. Der Hals dieses Ballons wurde mit einer Millimeter-Theilung versehen und der Apparat sorgfältig calibrirt. Dieser Recipient wurde mit einem Glascylinder umgeben, der auf einem aus Weifsblech gefertigten Untersatz stand, welcher in der Mitte eine Oeffnung hatte, durch die der Hals des Ballons hindurchging. Das Gas wurde in den vorher mit destillirtem Wasser gefüllten und in einem auch destillirtes Wasser enthaltenden Gefäfs umgestülpten Ballon eingeleitet. Zur Messung des Volums wurde der äufsere Cylinder mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur durch ein Thermometer genau angegeben wurde; es wurde dann abgelesen, bis zu welchem Theilstrich das Gas in dem Hals des Ballons stand, und der Druck in Rechnung gebracht. Gewöhnlich wurde zu den Versuchen ozonhaltiges Sauerstoffgas angewendet, das nach dem kürzlich von mir beschriebenen Verfahren durch Electrolyse aber unter vollständiger Vermeidung einer Beimischung von Wasserstoffgas dargestellt war.

Einwirkung oxydirbarer Körper. — Es wurde hauptsächlich die Einwirkung des Jodkaliums untersucht. Zu diesem Zwecke wurde, nachdem das Volum des ozonhaltigen Gases gemessen war, in den Ballon eine kleine Menge gelösten Jodkaliums eingeführt und das Gas mit demselben geschüttelt; die Wandungen des Ballons wurden mit Wasser gewaschen und das Volum des Gases wiederum bei der Anfangstemperatur genau gemessen. Da der Ballon luftdicht verschliefsbar war, liefsen sich leichtbegreiflicher Weise diese Operationen ohne Verlust an Gas ausführen.

Es war aufserdem die in dem Sauerstoffgas enthaltene Menge Ozon zu bestimmen. Diefs liefs sich in der Art ausführen, dafs die aus dem angewendeten Jodkalium bei der eben beschriebenen Operation frei gewordene Menge Jod nach Bunsen's Methode bestimmt wurde. Aber in den meisten Fällen wurde die Analyse mit einer anderen, in einem Ballon von 250 Cubikcentimeter Inhalt aufgefangenen Menge Gas ausgeführt.

Um sich von der Genauigkeit zu überzeugen, deren Erreichung bei der Messung der Volume zu hoffen war, wurde eine gewisse Zahl von Controlversuchen mit ozonfreier Luft und ozonfreiem Sauerstoffgas ausgeführt. Hierbei wurden die in der ersten Hälfte der folgenden Tabelle stehenden Zahlen erhalten. Das Gas erleidet im Allgemeinen unter diesen Umständen eine sehr geringe Volumverminderung, welche der Absorption einer kleinen Menge Gas durch die Flüssigkeiten, mit welchen dasselbe geschüttelt wird, zuzuschreiben ist.

Die mit ozonhaltigem Sauerstoffgas erhaltenen Resultate sind in der zweiten Hälfte der folgenden Tabelle gegeben, und hier stehen auch die Volume, welche unter demselben Druck und bei derselben Temperatur die durch Jodkalium absorbirten, aus der Analyse abgeleiteten Sauerstoffmengen einnehmen würden.

Einwirkung des Jodkaliums.

Ozonfreies Gas		Ozonhaltiges Sauerstoffgas	
Volumverminderung	Natur des Gases	Volumverminderung	Volum des absorbirten Sauerstoffs
0,25 CC.	Luft	0,00 CC.	4,25 CC.
0,00 „	Luft	0,30 „	2,10 „
0,00 „	Luft	0,28 „	2,24 „
0,12 „	Sauerstoff	0,32 „	3,31 „
0,12 „	Sauerstoff	0,20 „	3,70 „
0,05 „	Sauerstoff	0,15 „	5,61 „
0,10 „	Sauerstoff	0,20 „	4,88 „
0,12 „	Sauerstoff		

Man sieht, dafs die beobachtete Volumverminderung sehr klein ist, und wenn sie auch im Allgemeinen etwas stärker ist als bei ozonfreiem Gas, so mufs man diefs doch meiner Ansicht nach den dem Verfahren anhängenden Fehlerquellen zuschreiben *).

Bei dem Wiederholen dieser Versuche unter Anwendung von arsenigsaurem Natron an der Stelle von Jodkalium wurde dasselbe Resultat erhalten.

Also ist die Angabe von Andrews und Tait richtig: „Ozonhaltiger Sauerstoff erleidet bei Behandlung mit oxydirbaren Körpern keine Volumverminderung.“

Einwirkung der Wärme. — Ich konnte den Mefsapparat nicht der Temperatur aussetzen, welche zur Zerstörung des Ozons durch Wärme erforderlich ist; aber ich habe gefunden, dafs es leicht ist dasselbe Resultat vollständig und in kurzer Zeit dadurch zu erhalten, dafs man in dem Gas eine Platinspirale durch einen electrischen Strom zum Dunkelrothglühen bringt; ich führte die Spirale unter dem Wasser durch den Hals des Ballons in diesen ein. Der Gehalt des Gases an Ozon wurde durch eine Analyse bestimmt, welche mit einer anderen, in einem zweiten Ballon aufgefangenen Menge Gas ausgeführt wurde.

Als derselbe Versuch mit ozonfreier Luft oder ozonfreiem Sauerstoffgas angestellt wurde, zeigte sich eine unbedeutende Zunahme in dem Volum des Gases, wie diefs die in der

*) Unter den verschiedenen Fehlerquellen, welche man als wahrscheinliche betrachten kann, ist namentlich der Umstand hervorzuheben, dafs bei den complicirten Reactionen, die bei dem Zusammenkommen von ozonhaltigem Gas und Jodkalium vor sich gehen, und bei dem Auftreten verschiedener Substanzen (Jod, Kali, jodsaures Kali u. a.) leicht die Absorption einer kleinen Menge Gas begünstigt werden kann.

ersten Hälfte der folgenden Tabelle stehenden Zahlen angeben *).

Wenn man hingegen den Versuch mit ozonhaltigem Sauerstoffgas anstellt, so erhält man eine beträchtliche Volumvergröfserung. Die zweite Hälfte der folgenden Tabelle giebt die Resultate meiner Versuche, und aufserdem die Volume, welche unter denselben Umständen die durch das Jodkalium absorbirten Sauerstoffmengen einnehmen würden.

Einwirkung der Wärme.

Ozonfreies Gas		Ozonhaltiges Sauerstoffgas		
Volumvermehrung	Natur des Gases	Volumvermehrung	Vol. d. absorbirten Sauerstoffs	Differenz
0,07 CC.	Luft	3,83 CC.	3,92 CC.	— 0,09 CC.
0,20 „	Luft	5,14 „	5,14	0,00
0,05 „	Luft	3,83 „	3,28	+ 0,55
0,18 „	Sauerstoff [1])	0,90 „	0,41	+ 0,49
0,15 „	Sauerstoff [2])	3,02 „	3,36	— 0,34
		4,10 „	3,87	+ 0,23
		3,70 „	3,41	+ 0,29
		3,80 „	3,45	+ 0,35

1) Electrolytisch dargestellter, durch Hitze von Ozon befreiter Sauerstoff.
2) Electrolytisch dargestellter, mittelst Jodkalium von Ozon befreiter Sauerstoff.

Die in der letzten Columne stehenden Zahlen sind klein genug, dafs man sie auf Rechnung von Versuchsfehlern schreiben kann **); man kommt also zu dem Resultat, dafs

*) Ich betrachte diese Volumänderung als darauf beruhend, dafs während der ersten Augenblicke des Erhitzens der Spirale das sie benetzende Wasser rasch verdampft wird und sich in Form von Tröpfchen an den Wandungen des Ballons condensirt.

**) Man mufs in der That beachten, dafs die Messungen des über Wasser abgesperrten Gases nicht absoluter Genauigkeit fähig sind, und aufserdem, dafs das Volum des absorbirbaren Sauerstoffs nach der mit einer anderen Gasmenge angestellten Analyse berechnet und dafs eine zufällige Verschiedenheit der Ozonmengen in den beiden Ballons wohl möglich ist. Nimmt man alle in der obigen Tabelle verzeichneten Versuche zusammen, so

der ozonhaltige Sauerstoff bei der Einwirkung der Wärme eine Volumvergröfserung erleidet, deren Betrag dem Volum gleich ist, welches unter denselben Umständen die Sauerstoffmenge einnehmen würde, die das Gas an Jodkalium hätte abtreten können.

Einwirkung des Kali's. — Das Aetzkali wirkt bei der Zersetzung des Ozons nicht wie die oxydirbaren Körper; seine Einwirkung kommt der der Wärme näher und bringt unbestreitbar eine Volumvergröfserung hervor.

Ich habe diese verschiedenen Versuche mit Ozon wiederholt, welches mittelst des v. Babo'schen Apparates aus gewöhnlichem Sauerstoff durch die Einwirkung von Inductions-Electricität dargestellt war; ich habe ganz genau die gleichen Erscheinungen beobachtet.

Das Ganze dieser Resultate, welche die von Andrews u. Tait und von Babo erhaltenen bestätigen, läfst sich durch eine Hypothese erklären, die schon mehrmals ausgesprochen worden ist und welche darin besteht, anzunehmen, dafs die Ozonmolecule mehrere Atome Sauerstoff in sich enthalten. Eine grofse Zahl von Chemikern und Physikern nimmt an, dafs ein Molecul des gewöhnlichen Sauerstoffs im Gaszustand gebildet sei durch die Vereinigung von 2 Atomen und ein Sauerstoffoxyd OO ausmache. Wenn man diese Betrachtungsweise annimmt und wenn das Ozon ein allotropischer Zustand des Sauerstoffs ist, so kommt man zu der Annahme, dafs das Ozonmolecul aus einer anderen Atomgruppirung hervorgeht. Die von mir beschriebenen Versuche widersprechen der Ansicht, dafs das Ozonmolecul aus einem einzigen Atom O bestehe, aber sie sind vereinbar mit der

---

findet man die Volumvermehrung im Mittel für Einen Versuch = 0,18 CC.; diese Zahl kommt der bei den Versuchen mit ozonfreiem Gas gefundenen ganz nahe.

Ansicht, dafs das Ozonmolecul mehr als 2 Atome Sauerstoff enthalte. Man könnte z. B. es sich denken, dafs 1 Molecul Sauerstoff aus 3 Atomen OOO zusammengesetzt sei und ein Sauerstoffbioxyd ausmache. Bei der Bildung des Ozons würde zu den 2 Atomen Sauerstoff, die schon zu einem, 2 Volume repräsentirenden Molecul freien Sauerstoffs vereinigt sind, ein drittes, 1 Volum repräsentirendes Sauerstoffatom treten, um ein, 2 Volume repräsentirendes Molecul Ozon zu bilden. Die oxydirenden Wirkungen des Ozons, das Constantbleiben des Volums bei Behandlung des ozonhaltigen Sauerstoffs mit oxydirbaren Substanzen, die Volumvergröfserung bei der Einwirkung der Wärme, endlich die Volumverminderung bei dem Ozonisiren des Sauerstoffs durch Electricität : alle diese Erscheinungen fänden in jener Hypothese ihre Erklärung. Das ist einleuchtend, dafs die vorliegenden Thatsachen nicht darüber entscheiden lassen, ob das Ozon durch Zusammenlegen von 3 oder von 4, von 5 u. s. w. Atomen Sauerstoff zu einem Molecul entstehe *); um diese Zahl bestimmen zu können, müfste man das specifische Gewicht des Ozons kennen.

---

*) Man weifs durch die Versuche von H. Sainte-Claire Deville und Troost und von Bineau, dafs das specifische Gewicht des Schwefeldampfs nahe bei der Siedetemperatur des Schwefels dreimal gröfser ist, als bei sehr hoher Temperatur; vielleicht existirt eine Analogie zwischen diesen beiden Zuständen des Schwefels und den beiden allotropischen Zuständen des Sauerstoffs; in diesem Falle müfste man annehmen, dafs dem Ozon eine solche Molecular-Gruppirung zukomme, dafs sein specifisches Gewicht dreimal gröfser als das des gewöhnlichen Sauerstoffs sei.

Verbrennung von Sauerstoff im Ammoniakgase;

von *W. Heintz.*

Der Versuch, das Ammoniakgas mittelst Sauerstoff zu verbrennen, wie ihn Hofmann*) beschrieben hat, ist nicht ganz gefahrlos, wenigstens in dem Falle nicht, wenn durch irgend einen Umstand, z. B. dadurch, dafs man versäumt hat, das Wasserbecken des Sauerstoffgasometers rechtzeitig mit Wasser zu füllen, der Sauerstoffstrom sich plötzlich verlangsamt. In diesem Falle kann die Flamme das Gas im Innern des Kolbens ergreifen und die plötzliche Verbrennung des aus Ammoniak und Sauerstoff bestehenden Gasgemenges geschieht mit solcher Heftigkeit, dafs der Kolben zerspringt und die Stücke desselben mit grofser Heftigkeit umhergeschleudert worden.

Diese Erfahrung, die ich glücklicher Weise ohne wesentlich durch die Explosion verletzt zu werden machte, führte mich zu dem Gedanken, die nach dem Vorschlage von Maugham für das Knallgasgebläse construirte Vorrichtung, den sogenannten Daniell'schen Hahn, auch hier anzuwenden, um den Versuch ungefährlich zu machen.

Läfst man aus dem Zwischenraum zwischen den beiden Röhren dieses Hahns das Gas ausströmen, welches sich aus erhitzter Ammoniakflüssigkeit entwickelt, so färbt dieses Gas eine genäherte Bunsen'sche Gasflamme intensiv gelb. Das Ammoniak brennt aber nicht fort, wenn man die Gasflamme entfernt. Sobald man aber durch das innere Rohr in den Kegel des ausströmenden Ammoniakgases Sauerstoff ein-

---

) Diese Annalen CXV, 285.

strömen läfst, kann man nun das Gas entzünden. Es brennt mit seiner eigenthümlichen grünlich-gelben Flamme auch nach Entfernung der entzündenden Flamme ruhig fort.

Eigentlich verbrennt hier der Sauerstoff im Ammoniakgase, wie im Grunde der Sauerstoff im Daniell'schen Knallgasgebläse im Wasserstoff verbrennt. Denn das Sauerstoffgas strömt in das Ammoniakgas ein und an der Grenze des Ammoniaks und des Sauerstoffs, diesen umhüllend, entsteht die Flamme.

Man kann aber den Versuch leicht so abändern, dafs das Sauerstoffgas wirklich in einer Atmosphäre von Ammoniak verbrennt.

Taucht man nämlich ein Glasrohr, aus dessen nach oben gebogener Oeffnung Sauerstoff ausströmt, in einen weiten, etwa zum achten Theil mit concentrirter, gelinde kochender Ammoniakflüssigkeit gefüllten Kolben so ein, dafs sich die Oeffnung des Rohrs etwas unter dem Rande der Mündung des Kolbens befindet, so kann man diesen Sauerstoff anzünden. Senkt man nun das Rohr, so dafs seine Oeffnung in die Mitte des Bauchs des Kolbens zu stehen kommt, so brennt der Sauerstoff so lange mit der bekannten grünlich-gelben, die Verbrennung zwischen Sauerstoff und Ammoniak stets begleitenden Flamme ruhig fort, als noch genügende Mengen Ammoniakgas aus der Flüssigkeit entwickelt werden. Leichter und gefahrloser läfst sich schwerlich der Versuch ausführen, den Sauerstoff in einer anderen Gasart fortbrennen zu lassen.

Halle, den 3. December 1863.

Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung der Quecksilberverbindungen der Alkoholradicale;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

Gelesen vor der Chemical Society zu London am 19. November 1863.)

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Alkoholradicalen sind bisher nach einem der beiden folgenden Processe dargestellt worden :

I) Quecksilber und die Jodverbindung des Alkoholradicals wurden der Einwirkung des Sonnenlichtes oder zerstreuten Tageslichtes ausgesetzt, wo directe Vereinigung der beiden Körper erfolgt und die Jodverbindung des quecksilberhaltigen Radicales resultirt *), entsprechend der Gleichung **) :

$$Hg + \left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\J\end{matrix}\right\} = Hg\left\{\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\J\end{matrix}\right. .$$

II) Quecksilberchlorid wurde mit der Zinkverbindung des Alkoholradicals gemischt, wo eine organische Quecksilberverbindung entsteht, die entweder 2 At. des Alkoholradicals oder 1 At. dieses Radicals und 1 At. Chlor enthält, je nachdem der eine oder andere der erstgenannten Körper im Ueberschufs angewendet wird ***) :

$$Zn\left\{\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\right. + Hg\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. = Hg\left\{\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\right. + ZnCl_2;$$

$$Zn\left\{\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\right. + 2\,HgCl_2 = 2\left(Hg\left\{\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\Cl\end{matrix}\right.\right) + ZnCl_2.$$

---

*) Diese Annalen LXXXV, 361.

**) Die in dieser Abhandlung gebrauchten Atomgewichte sind : C = 12, H = 1, Hg = 200, Cl = 35,5, J = 127, Zn = 65.

***) Diese Annalen CIX, 219 u. CXI, 59.

Organische Quecksilberverbindungen können auch erhalten werden durch Behandlung der bei dem ersten Procefs resultirenden Haloïd-Quecksilberverbindung mit der Zinkverbindung eines Alkoholradicals. Die Jodverbindungen von Quecksilberäthyl und Quecksilbermethyl, HgC_2H_5J und $HgCH_3J$ (*jodo-mercuric ethide and methide*), lassen sich nach dem ersten Procefs mit beträchtlicher Leichtigkeit darstellen, aber die entsprechende Amylverbindung ist bisher nur in so geringen Mengen erhalten worden, dafs sich kaum ihre Identität constatiren liefs. Andererseits erfordern die Verbindungen $Hg(C_2H_5)_2$ und $Hg(CH_3)_2$ (*mercuric ethide and methide*) für ihre Darstellung grofse Mengen der Zinkverbindungen der entsprechenden Alkoholradicale, während die Darstellung der correspondirenden Amylverbindung noch nie versucht worden ist, wegen der Unmöglichkeit, Zinkamyl in genügender Menge darzustellen. Unter diesen Umständen ist ein neues und weniger mühsames Verfahren für die Darstellung dieser Körper wohl von einigem Werth, und wir theilen daher das nachfolgende Verfahren mit, welches uns, während wir Untersuchungen über einen anderen Gegenstand verfolgten, bekannt wurde.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Jodmethyl bei Gegenwart von essigsaurem Aethyl. — Wird Jodmethyl mit Natriumamalgam zusammengebracht, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkliche Einwirkung, selbst nicht bei längerem Digeriren; aber auf Zusatz einiger Tropfen essigsauren Aethyls wird das Amalgam sofort angegriffen und eine lebhafte Einwirkung, die von beträchtlicher Temperaturerhöhung und schwacher Gasentwickelung begleitet ist, geht während einiger Zeit vor sich. Ein Gemische von 10 Gewichtsth. Jodmethyl und 1 Th. essigsaurem Aethyl wurde mit Natriumamalgam behandelt, und der diese Substanzen enthaltende Kolben abwechselnd zur Beförderung der

Einwirkung geschüttelt und zur Mäfsigung der Temperaturerhöhung in kaltes Wasser getaucht. Auf den Hals des Kolbens war eine kleine Liebig'sche Kühlröhre gesteckt, um das verdampfende Jodmethyl zu verdichten, welches sonst mit dem entweichenden Gas weggegangen wäre.

Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dafs die Temperatur sinkt und dafs sich bei dem Kochen einiger Tropfen der klaren Flüssigkeit, welche in dem Kolben bleibt, mit Salpetersäure nur noch Spuren von Jod ausscheiden. Wenn die Menge des gebildeten Jodnatriums so beträchtlich geworden ist, dafs sie die ätherartige Flüssigkeit teigig macht und auf diese Art eine hinreichend innige Berührung mit dem Amalgam verhindert, so ist es rathsam, den Kolben in ein Wasserbad zu setzen und den flüchtigeren Theil seines Inhalts abzudestilliren, um denselben wiederum auf frisches Amalgam einwirken zu lassen. Nimmt man diese Destillation erst dann vor, wenn das Product entschieden dick und teigig geworden ist, so wird es nicht nöthig sein, sie zu wiederholen, da dann das Destillat bis zur Beendigung der Einwirkung genügend dünnflüssig bleibt. Bei Beendigung der Operation mischt man die in den Kolben rückständige Substanz mit Wasser und unterwirft sie der Destillation in einem Oelbad, dessen Temperatur nicht über 110° C. gesteigert zu werden braucht.

Das ätherartige Destillat wurde, nach der Scheidung von dem es begleitenden Wasser, zuerst zur Beseitigung von essigsaurem Aethyl mit alkoholischer Kalilösung geschüttelt und dann mit Wasser gut gewaschen; es zeigte nun den Siedepunkt und die anderen Eigenschaften des Quecksilbermethyls $Hg(CH_3)_2$. Ein Theil desselben wurde in Alkohol gelöst und mit Jod so lange behandelt, als die durch das letztere hervorgebrachte Färbung in der Flüssigkeit wieder verschwand. Der so erhaltene Krystallbrei von $HgCH_3J$ wurde

auf ein Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen und aus heifsem Methylalkohol umkrystallisirt, in welcher Flüssigkeit jene Verbindung viel löslicher ist als in Aether oder in gewöhnlichem Alkohol. Die schönen perlmutterglänzenden Krystalle wurden zwischen Fliefspapier geprefst, über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet und der Analyse*) unterworfen, welche die folgenden Resultate ergab :

*) Wir fanden für die Analyse dieser und der im Nachstehenden noch zu besprechenden Quecksilberverbindungen das folgende Verfahren zweckmäfsig und sehr genaue Resultate ergebend. Das vordere Ende der Verbrennungsröhre wird zu einer engen Röhre ausgezogen, welche 2 bis 3 Zoll lang ist und einen solchen Durchmesser hat, dafs sie mittelst eines Caoutchouc-Verbandes direct mit der Schwefelsäure-Röhre verbunden werden kann. Drei Zoll weiter rückwärts ist die Verbrennungsröhre wiederum ausgezogen und die zwei ausgezogenen Röhrentheile sind umgebogen, so dafs eine Art Uförmiger Röhre für die Aufnahme von Quecksilber und Wasser entsteht. Bei Beendigung der Verbrennung, während der Luftstrom noch durchstreicht, wird der dem Kupferoxyd zunächst befindliche ausgezogene Theil der Röhre etwas aus dem Ofen herausgeschoben, und nachdem man sorgfältig mittelst einer Weingeistlampe alle die Quecksilberkügelchen in die Uförmige Röhre getrieben hat, welche sich etwa in dem ausgezogenen Halse befanden, wird der letztere mittelst einer Löthrohr-Flamme abgeschmolzen. Nachdem der Kali-Apparat vorher abgenommen worden ist, wird eine zweite Schwefelsäure-Röhre an seiner Stelle vorgelegt und das freie Ende mit einer guten Luftpumpe in Verbindung gesetzt. (Von diesen Schwefelsäure-Röhren besteht jede aus Einem Stück Glas; nach dem Füllen mit Bimsstein werden die Zuleitungsröhren angeschmolzen.) Es mufs nun in den Röhren ein Vacuum hergestellt und etwa eine Stunde lang erhalten werden; nach Ablauf dieser Zeit wird die ganze Menge des Wassers aus der Uförmigen Röhre in die Schwefelsäure-Röhre übergegangen sein, ohne dafs man die erstere zu erwärmen braucht. Die zweite Schwefelsäure-Röhre dient dazu, das Eintreten von Feuchtigkeit in die erste zu verhüten, im Falle die Pumpe nicht dicht schliefsen sollte. Das gewöhnliche Verfahren zur Scheidung von Wasser und Quecksilber mittelst eines Stromes trockner Luft ist bei gewöhnlichen Temperaturen äufserst langwierig, und aufserdem auch noch beträchtlichen Fehlern aus-

I. 0,7942 Grm. gaben, mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer in einem Strome von Luft und Sauerstoff verbrannt, 0,1032 Grm. Kohlensäure, 0,0754 Grm. Wasser und 0,4617 Grm. Quecksilber.

II. 0,9410 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,0985 Grm. Wasser und 0,5482 Grm. Quecksilber. (Bei dieser Analyse war die Kohlensäure-Bestimmung verloren gegangen.)

III. 0,5480 Grm. gaben, in Methylalkohol gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,3761 Grm. Jodsilber.

Diese Zahlen stimmen gut mit denjenigen überein, welche sich nach der Formel $Hg\left\{\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right.$ berechnen :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	im Mittel
C	12	3,51	3,54	—	—	3,54
H_3	3	0,88	1,05	1,15	—	1,10
Hg	200	58,48	58,13	58,26	—	58,20
J	127	37,13	—	—	37,07	37,07
	342	100,00				99,91.

Die Bildung des Quecksilbermethyls $Hg\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ aus Jodmethyl und Natriumamalgam läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$2\,CH_3J + Na_2 + Hg = Hg\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + 2\,NaJ.$$

---

gesetzt, wegen Ungleichheit der zwei Austrocknungen des Luftstroms; und wenn man die Operation durch Anwendung selbst mäfsiger Wärme beschleunigen will, geht unfehlbar Quecksilber in die Schwefelsäure-Röhre mit über. Das eben beschriebene Verfahren unterliegt keiner dieser Fehlerquellen, und möchte ohne Zweifel vortheilhaft bei allen den analytischen Operationen anzuwenden sein, bei welchen Wasser von Quecksilber zu scheiden ist. Nach dem Wägen der ausgetrockneten Uförmigen Röhre wird das zugeschmolzene Ende derselben in einer Löthrohr-Flamme erhitzt, während man von dem anderen Ende aus einen gelinden Luftdruck wirken läfst; es entsteht so eine Oeffnung in dem erhitzten Ende, ohne dafs Glas verloren geht, und das Quecksilber kann nun durch Hitze und einen Luftstrom in gewöhnlicher Weise ausgetrieben werden.

Einwirkuug von Natriumamalgam auf Jodäthyl bei Gegenwart von essigsaurem Aethyl. — Die Erscheinungen bei dieser Einwirkung sind denen ganz ähnlich, welche in dem Vorhergehenden beschrieben wurden. Jodäthyl und essigsaures Aethyl, im Verhältnifs von 10 Gewichtsth. des ersteren auf 1 Th. des letzteren, wurden auf Natriumamalgam gegossen, und das Gemische wie vorher abwechselnd geschüttelt und abgekühlt. Das Gemische wurde teigig, und wie bei den Operationen mit Jodmethyl war auch hier Destillation nöthig. Das Product wurde mit Wasser gemischt, wobei sich zwei Schichten bildeten; die ätherartige Flüssigkeit schwamm oben oder sank unter in der wässerigen Lösung von Jodnatrium, je nach der Concentration der letzteren. Diese Flüssigkeit wurde dann nach einander mit alkoholischer Kalilösung behandelt, mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium entwässert und rectificirt; sie erwies sich als reines Quecksilberäthyl $Hg(C_2H_5)_2$, zeigte den Siedepunkt constant bei 159° und die Eigenschaften, welche der genannten Verbindung, wie sie zuerst von Buckton dargestellt wurde, zukommen.

Mit überschüssiger alkoholischer Lösung von Quecksilberchlorid behandelt gab diese Substanz einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, aus der Verbindung HgC_2H_5Cl bestehend. Dieser Niederschlag wurde möglichst von der Flüssigkeit getrennt, in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mittelst Wasser gefällt, die sich ausscheidende weifse krystallinische Masse auf einem Filter gesammelt, mit heifsem Wasser, in welchem sie sich nur wenig löst, gut ausgewaschen, über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet und der Analyse unterworfen :

I. 0,8744 Grm. gaben 0,2760 Grm. Kohlensäure, 0,1445 Grm. Wasser und 0,6594 Grm. Quecksilber.

II. 0,4672 Grm. gaben 0,0881 Grm. Wasser und 0,3528 Grm. Quecksilber.

III. 0,2584 Grm. gaben 0,1948 Grm. Quecksilber.

IV. 0,3678 Grm. gaben, in Alkohol gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,2017 Grm. Chlorsilber.

Die aus diesen Bestimmungen sich ableitenden Procentgehalte entsprechen sehr nahe der Formel $Hg\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right.$:

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	im Mittel
C_2	24	9,07	8,61	—	—	—	8,61
H_5	5	1,88	1,84	2,10	—	—	1,97
Hg	200	75,62	75,41	75,51	75,39	—	75,44
Cl	35,5	13,43	—	—	—	13,55	13,55
	264,5	100,00					99,57.

Folgende Gleichung drückt die Bildung des Quecksilberäthyls $Hg\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ bei der oben besprochenen Reaction aus :

$$2\,C_2H_5J + Na_2 + Hg = Hg\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,NaJ.$$

Einwirkung von Natriumamalgam auf Jodamyl bei Gegenwart von essigsaurem Aethyl. — Da die metallhaltigen Amylverbindungen sich durch die bisher bekannten Reactionen nur in sehr kleinen Mengen erhalten lassen, so gewährt es Befriedigung, dafs der im Nachstehenden zu beschreibende Procefs sie in reichlicher Menge liefert. Werden 5 Gewichtsth. Jodamyl und 1 Th. essigsaures Aethyl mit Natriumamalgam in Berührung gebracht und geschüttelt, so beginnt sofort eine lebhafte Einwirkung und man mufs von Aufsen abkühlen, um die Temperatur des Gemisches nicht allzusehr steigen zu lassen, aber es ist hier nicht nöthig, zwischendurch zu destilliren, da die Flüssigkeit in hinreichendem Grade dünnflüssig bleibt, um die Reaction sich vollenden zu lassen. Das resultirende Product wurde der Destillation im Wasserbad unterworfen, um das essigsaure Aethyl abzuscheiden. Ein Dampfstrom wurde dann durch die Retorte geleitet, bis etwa die Hälfte der schweren Flüssigkeit übergegangen war. Die

rückständige ätherartige Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium der Analyse unterworfen, wobei sie die folgenden Resultate ergab :

I. 0,4870 Grm. gaben 0,6263 Grm. Kohlensäure, 0,2817 Grm. Wasser und 0,2849 Grm. Quecksilber.

II. 0,6363 Grm. gaben 0,3586 Grm. Wasser und 0,3725 Grm. Quecksilber.

Diese Zahlen entsprechen den nach der Formel $Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$ sich berechnenden :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	im Mittel
C_{10}	120	35,09	35,07	—	35,07
H_{22}	22	6,43	6,43	6,26	6,35
Hg	200	58,48	58,50	58,54	58,52
	342	100,00	100,00		99,94.

Die Einwirkung des Natriumamalgams auf das Jodamyl läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$2\,C_5H_{11}J + Na_2 + Hg = Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right. + 2\,NaJ.$$

Das Quecksilberamyl $Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$ ist eine farblose klare bewegliche Flüssigkeit, die den den Amylverbindungen eigenthümlichen Geruch nur in sehr schwachem Grade zeigt und auf dem Gaumen einen sehr lange andauernden Geschmack hinterläfst, welcher dem durch andere Verbindungen des Quecksilbers mit Alkoholradicalen hervorgebrachten ähnlich ist. Es läfst sich selbst im leeren Raume nicht ohne theilweise Zersetzung destilliren. Obgleich es eine Temperatur von 140^0 C. verträgt, scheidet es doch schon lange, bevor es seinen Siedepunkt erreicht hat, Quecksilber in reichlicher Menge aus. Dieses Verhalten bei dem Erhitzen liefs sich erwarten nach dem ähnlichen Verhalten des Quecksilberäthyls $Hg\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$, welches nach Buckton's

Beobachtung *) sich bei etwa 205° unter schwacher Explosion zersetzt. Das Quecksilberamyl kann jedoch mit Wasser unzersetzt destillirt werden. Es ist unlöslich in Wasser und nur sehr wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Sein specifisches Gewicht ist 1,6663 bei 0° C. Der Luft ausgesetzt erleidet es keine Oxydation, aber wenn man es in Chlorgas fallen läfst, so bildet es augenblicklich dicke weifse Dämpfe der Verbindung $Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\Cl\end{matrix}\right.$. Bei dem Zusammenbringen mit festem Jod zischt es wie ein rothglühendes Eisen beim Eintauchen in Wasser. Mit Brom zeigt es noch heftigere Einwirkung.

Wird eine ätherische Lösung von Quecksilberamyl $Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$ erst mit Jod in alkoholischer Lösung und dann mit festem Jod behandelt, so erstarrt sie fast zu einer krystallinischen Masse der Verbindung $Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right.$, während sich gleichzeitig Jodamyl bildet :

$$Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right. + J_2 = Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right. + C_5H_{11}J.$$

Die rohe Verbindung wurde mit schwachem Alkohol gewaschen, zwischen Fliefspapier ausgeprefst, und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie sich in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen abschied, die im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse die folgenden Resultate ergaben :

I. 0,6843 Grm. gaben 0,3740 Grm. Kohlensäure, 0,1905 Grm. Wasser und 0,3445 Grm. Quecksilber.

II. 0,4096 Grm. gaben, in Alkohol gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,2418 Grm. Jodsilber.

III. 0,7154 Grm. gaben 0,3896 Grm. Kohlensäure, 0,1806 Grm. Wasser und 0,3608 Grm. Quecksilber.

---

*) Diese Annalen CIX, 220.

Diese Zahlen entsprechen sehr nahe der Formel $Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right.$:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	im Mittel
C_5	60	15,08	14,90	—	14,85	14,87
H_{11}	11	2,76	3,09	—	2,80	2,95
Hg	200	50,25	50,34	—	50,43	50,38
J	127	31,91	—	31,89	—	31,89
	398	100,00				100,09.

Diese Verbindung von Quecksilber mit Amyl und Jod krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen glänzenden Schuppen, welche in Alkohol nur wenig aber in Aether leicht löslich sind. Ein sonderbares Verhalten dieser Verbindung ist, dafs, wenn zu einer siedend gesättigten alkoholischen Lösung derselben einige Tropfen alkoholischer Kalilösung gesetzt werden, bei dem Erkalten der Flüssigkeit während einiger Zeit gar keine Ausscheidung von Krystallen wahrzunehmen ist und dann, an der Stelle der in der oben besprochenen Weise entstehenden mikroscopischen Schuppen, grofse perlglänzende Tafeln sich bilden; werden diese Tafeln mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, so erhält man wieder die kleinen schuppigen Krystalle. Ungeachtet der grofsen Verschiedenheit des Aussehens haben die beiden Arten von Krystallen doch ganz dieselbe Zusammensetzung, wie aus den vorstehenden Analysen hervorgeht; die Analysen I und II wurden nämlich mit den kleinen Schuppen, die Analyse III mit den breiten Tafeln angestellt. — Die eben in Rede stehende Verbindung von Quecksilber mit Amyl und Jod löst sich wenig in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in kleinen Krystallen aus, welche wie eine opalescirende Wolke in der Flüssigkeit sich zeigen. Bei dem Schmelzen erleidet diese Verbindung keine Zersetzung, so lange die Temperatur nicht beträchtlich über den

Schmelzpunkt, der bei 122° C. liegt, hinaus gesteigert wird. Bei 140° beginnt sie sich gelb zu färben, in Folge der Bildung von Quecksilberjodür; beim Erkalten erstarrt sie zu einer weifsen krystallinischen Masse vom Aussehen des Stearins. Wird die genannte Verbindung in einem Luftstrom mäfsig erhitzt, so läfst sie sich ohne Veränderung sublimiren. Durch alkoholische Kalilösung wird sie meistens nur theilweise zersetzt.

Die Verbindung $Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\Cl\end{matrix}\right.$ wird leicht erhalten durch Behandlung des Quecksilberamyls $Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$ mit überschüssiger alkoholischer Lösung von Quecksilberchlorid. Sie zeigt in ihren Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit der Verbindung $Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right.$, ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leichtlöslich in heifsem Alkohol und in Aether. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in schönen haarartigen Nadeln, welche bei mäfsigem Erhitzen unzersetzt sublimirt werden können. Sie schmilzt bei 86° C. zu einem schweren, ganz klaren und durchsichtigen Oel. Sie hält einen Ueberschufs von Quecksilberchlorid mit grofser Hartnäckigkeit zurück, welcher durch wiederholtes Waschen mit Alkohol und mit Wasser nicht beseitigt werden kann. Das einzige von uns aufgefundene Verfahren, die Verbindung rein zu erhalten, besteht darin, sie wiederholt in Alkohol zu lösen und mit Wasser zu fällen.

0,5164 Grm. der auf diese Art gereinigten Verbindung gaben 0,2364 Grm. Chlorsilber, der Formel $Hg\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\Cl\end{matrix}\right.$ entsprechend :

	berechnet		gefunden
C_5	60	19,57	—
H_{11}	11	3,58	—
Hg	200	65,27	—
Cl	35,5	11,58	11,32
	306,5	100,00.	

Einwirkung von Natriumamalgam auf Jodhexyl bei Gegenwart von essigsaurem Aethyl. — Prof. Wanklyn war so freundlich, uns eine Probe von Jodhexyl mitzutheilen, das durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Mannit dargestellt war und welches, wie er gefunden, einen anomalen Hexylalkohol giebt *). Wir haben dieses Jodhexyl der in dem Vorstehenden beschriebenen Behandlung unterworfen. Es wird bei Gegenwart von essigsaurem Aethyl durch Natriumamalgam leicht angegriffen, aber unter den Producten findet sich keine Spur einer organischen Quecksilberverbindung. Dieses Resultat dürfte wohl anzeigen, dafs die hier besprochene Reaction anwendbar ist für die Unterscheidung der normalen und der abnormen Jodverbindungen von Alkoholradicalen, da das Auftreten einer organischen Quecksilberverbindung, selbst kleiner Mengen derselben, sich leicht nachweisen läfst durch Zusatz eines kleinen Stückchens Jod zu einem Tropfen der Flüssigkeit, wo sich die Verbindung von Quecksilber mit dem betreffenden Alkoholradical und Jod sofort bildet und krystallinisch ausscheidet.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von essigsaurem Aethyl. — Die grofse Leichtigkeit, mit welcher bei den oben besprochenen Reactionen Methyl, Aethyl und Amyl zur Vereinigung mit Quecksilber gebracht werden, liefs uns hoffen, dafs bei der Anwendung von Jodwasserstoff an der Stelle der Jodverbindungen der genannten Radicale Quecksilberwasserstoff erhalten werden könne, eine Verbindung, welche in ihren Beziehungen zu den organischen Quecksilberverbindungen das gröfste Interesse bieten müfste. Bei wiederholten und unter abgeänderten Umständen angestellten Versuchen haben wir indessen nicht einmal Spuren einer solchen Verbindung erhalten. Jod-

*) Vgl. diese Annalen CXXV, 253. *D. R.*

wasserstoffsäure ist reichlich löslich in essigsaurem Aethyl, und Natriumamalgam wirkt rasch auf diese Lösung ein, aber es scheint dabei nur reines Wasserstoffgas entwickelt zu werden und jedenfalls ist diesem Gas keine Spur von Quecksilberwasserstoff beigemischt.

Es ist uns nicht gelungen, festzustellen, welche Rolle eigentlich das essigsaure Aethyl bei den im Vorstehenden beschriebenen Reactionen spielt; es kann dabei kaum lediglich als Lösungsmittel wirken, da das entstehende Jodnatrium in ihm fast unlöslich ist. Eins scheint indessen gewifs zu sein, dafs nämlich bei Beendigung der Reaction das essigsaure Aethyl in unverminderter Menge vorhanden ist. Solche Contactwirkungen sind indessen fast immer bei genauerer Untersuchung als auf nebenher ausgeübter chemischer Verwandtschaft beruhend erkannt worden, und diefs dürfte auch für den eben besprochenen Fall gelten, wenn es auch schwierig ist, sich eine Vorstellung darüber zu machen, in welcher Richtung diese Verwandtschaft ausgeübt wird.

Aethyläther, an der Stelle des essigsauren Aethyls angewendet, bringt nicht dieselbe Wirkung hervor; aber, wie sich voraussehen liefs, ameisensaures Aethyl und essigsaures Methyl zeigen sich eben so wirksam für die Einleitung der Bildung der Verbindungen aus Quecksilber und Alkoholradicalen, wie essigsaures Aethyl. Wir haben festgestellt, dafs das durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemische von Jodäthyl und essigsaurem Methyl gebildete Quecksilberäthyl $Hg\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ keine Spur von der entsprechenden Methylverbindung enthält.

Mittelst der in dem Vorhergehenden beschriebenen Reactionen lassen sich leicht in kurzer Zeit grofse Mengen der Quecksilberverbindungen von Methyl, Aethyl und Amyl dar-

stellen. Die einzige dabei zu beachtende Vorsicht ist, dafs das Amalgam nicht allzuviel Natrium enthalte. Der Natriumgehalt in dem Amalgam kann kaum zu klein sein, namentlich für die Darstellung der niedrigeren Glieder der Reihe, und es ist merkwürdig, dafs natriumärmere Amalgame energischer zu wirken scheinen, als solche, welche einen gröfseren Gehalt an Natrium besitzen. Wird ein festes oder halbfestes Amalgam angewendet, so verläuft die Reaction in ganz verschiedener Weise, welche den Gegenstand einer besonderen Mittheilung abgeben wird. Das Verhältnifs, welches wir für die Darstellung der Verbindungen von Quecksilber mit Alkoholradicalen empfehlen, ist das von 1 Theil Natrium auf 500 Theile Quecksilber.

Wenn die Menge des Quecksilbers in den Kolben sich anhäuft, so mufs es mittelst einer Pipette herausgenommen und wiederum mit Natrium amalgamirt werden. Arbeitet man in grofsem Mafsstab, so ist es für alle Fälle rathsam, das essigsaure Aethyl möglichst abzudestilliren, bevor man dem Product der Reaction Wasser zusetzt. Das auf diese Weise abgeschiedene essigsaure Aethyl sammt der darin enthaltenen kleinen Menge der organischen Quecksilberverbindung kann dann vortheilhaft für eine neue Operation angewendet werden.

Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale;

von *Denselben.*

(Gelesen vor der Chemical Society zu London am 3. December 1863.

In der vorhergehenden Mittheilung haben wir ein neues Verfahren beschrieben, nach welchem sich die Quecksilber-

verbindungen der Alkoholradicale in grofser Menge und mit grofser Leichtigkeit darstellen lassen. Da wir so über diese Substanzen verfügen konnten, so wurde es von Interesse zu entscheiden, ob sie sich in die entsprechenden Zinkverbindungen durch die folgende Reaction umwandeln lassen :

$$Hg''\begin{cases}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{cases} + 2\,Zn'' = Zn''\begin{cases}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{cases} + Zn''Hg''.$$

Einige vorläufige Versuche thaten die Richtigkeit der in der vorstehenden Gleichung ausgedrückten Ansicht vollständig dar. Es zeigte sich, dafs bei Zusatz eines Ueberschusses von Zink zu der Quecksilberverbindung bei einer Temperatur, die zwischen 100 und 130° C. wechselte, rasch Einwirkung erfolgte, unter Ausscheidung des ganzen Quecksilbergehaltes und Bildung der entsprechenden Zinkverbindung. Diese Umwandlung bietet ein beträchtliches Interesse, wenn man sich daran erinnert, dafs die bisher ausgedachten Processe für die Darstellung reiner Verbindungen von Zink mit Alkoholradicalen, namentlich was die Amyl- und die Methylverbindung betrifft, die allergröfsten Schwierigkeiten bieten, so dafs die Amylverbindung noch niemals isolirt worden ist, während die Methylverbindung nur in kleinen Mengen und durch Operationen, welche eben so ungewifs als langwierig sind, rein erhalten wurde.

Einwirkung von Zink auf Quecksilbermethyl $Hg\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$. — Fein gekörntes trockenes Zink wird in eine Glasröhre gebracht, die stark genug ist, um einem Druck von etwa 5 Atmosphären zu widerstehen, und so viel Quecksilbermethyl wird dann zugesetzt, dafs dieses etwa die Hälfte des vom Zink eingenommenen Raums erfüllt. Die Röhre wird nun zu einer Spitze ausgezogen und horizontal in ein Oelbad gelegt, dessen Temperatur auf etwa 120° C. gebracht wird. Die Röhre wird horizontal gelegt, um die beiden darin enthaltenen Substanzen auf einer gröfseren Berührungsfläche

einwirken zu lassen und so die Vollendung der Reaction zu beschleunigen. Nach etwa 24stündiger Digestion läfst sich die Einwirkung als beendet betrachten, und das in der Röhre enthaltene Zinkmethyl wird nun abdestillirt. Es ist jedoch rathsam, die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit zu untersuchen, um sich zu überzeugen, ob der ganze Quecksilbergehalt ausgeschieden ist oder nicht.

Bei der Rectification siedete das in dieser Art erhaltene Zinkmethyl constant bei 46° C.; es ergab im flüssigen Zustand das specifische Gewicht = 1,386 bei 10,5°. Eine Bestimmung des Zinkgehalts ergab das folgende Resultat :

0,2131 Grm. wurden in einem Strome von Kohlensäure verflüchtigt in verdünnte Chlorwasserstoffsäure geleitet; aus der kochenden Flüssigkeit wurde das Zinkoxyd durch kohlensaures Natron niedergeschlagen, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es wurden 0,1830 Grm. Zinkoxyd erhalten.

Diese Bestimmung entspricht gut der Formel $Zn''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$:

	berechnet		gefunden
C_2	24	25,25	—
H_6	6	6,31	—
Zn	65	68,44	68,13
	95	100,00	

Die Bildung von Zinkmethyl aus Quecksilbermethyl läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$Hg''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + 2\,Zn'' = Zn''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + Hg''Zn''.$$

Der niedrige Siedepunkt des Zinkmethyls schliefst natürlich die Anwendung von Glasgefäfsen für die Darstellung gröfserer Mengen desselben aus, und man mufs defshalb, wenn man einer gröfseren Menge als einiger Unzen von dieser Verbindung bedarf, einen eisernen Digestor von ähnlicher Construction, wie die des durch den Einen von uns früher *) beschriebenen kupfernen Digestors, anwenden.

*) Diese Annalen XCV, 28.

Einwirkung von Zink auf Quecksilberäthyl $Hg\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$. — Zink wirkt auf Quecksilberäthyl viel rascher ein, als auf die entsprechende Methylverbindung; 36stündiges Digeriren bei 100° ist vollkommen hinreichend, Quecksilberäthyl vollständig zu Zinkäthyl umzuwandeln. Die Reaction läfst man am Besten in folgender Weise vor sich gehen. Der Bauch einer nicht tubulirten Retorte wird mit fein gekörntem Zink angefüllt, und Quecksilberäthyl dann in solcher Menge zugesetzt, dafs es etwas mehr als die Hälfte des vom Zink eingenommenen Raums erfüllt. Der Hals der Retorte kann nun mittelst eines Korkes geschlossen werden, aber um Oxydation während des Digerirens zu vermeiden, ist es doch rathsam, den Hals in der Löthrohrflamme auszuziehen, dann die Retorte im Dampfbad zu erhitzen bis die darin enthaltene Luft genugsam ausgedehnt ist, und nun die Spitze zuzuschmelzen. Man läfst dann die Retorte mit aufwärts gerichteter Spitze genügend lang in dem Dampfbad. Sie hat hierbei keinen Druck von Innen auszuhalten; im Gegentheil wird die darin enthaltene Luft in Folge der Absorption ihres Sauerstoffgehaltes etwas verdünnt. Man kann leicht nach der Menge des unten in der Retorte sich ansammelnden flüssigen Amalgams beurtheilen, wie die Einwirkung vorschreitet; aber es ist auch wie bei dem Operiren mit Zinkmethyl nöthig, die Retorte ein- oder zweimal zu öffnen und die ätherartige Flüssigkeit zu prüfen, ob sie noch Quecksilber enthält, was am Raschesten in der Art geschieht, dafs man einen Tropfen dieser Flüssigkeit in ein Uhrglas bringt und darauf haucht, wo, wenn sie noch Spuren von Quecksilber enthält, nach wenigen Augenblicken der eigenthümliche Geruch der Quecksilberverbindung sich bemerkbar machen wird. Sobald die ganze Menge des Quecksilberäthyls zersetzt ist, braucht man nur den Inhalt der Retorte der Destillation zu unterwerfen. Das

Destillat siedet constant bei 118° C. und zeigt alle die Eigenschaften von reinem Zinkäthyl.

Die Bildung des Zinkäthyls bei Einwirkung des Zinks auf Quecksilberäthyl läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$Hg''\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\,Zn'' = Zn''\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. + Hg''Zn''.$$

Will man sich eine Ansicht über den verhältnifsmäfsigen Werth dieses Verfahrens und der früher für die Darstellung von Zinkäthyl bekannten Processe bilden, so mufs man sich daran erinnern, dafs Quecksilberäthyl sehr leicht fast in der theoretisch zu erwartenden Menge erhalten werden kann und dafs diese Substanz wiederum sich vollständig und ohne Verlust zu Zinkäthyl umwandeln läfst. Andererseits ist die Darstellung des Zinkäthyls durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl mit beträchtlichem Verluste verbunden, in Folge der Bildung der Verbindung $Zn''\left\}\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right.$; diese Verbindung erfordert nicht allein eine sehr hohe Temperatur für ihre Zersetzung, sondern sie scheidet auch, auf Kosten des resultirenden Zinkäthyls, eine beträchtliche Menge metallischen Zinks aus. Doch sind wir der Ansicht, dafs das von uns im vorliegenden Aufsatz beschriebene Verfahren nur dann zu empfehlen ist, wenn der für die Darstellung von Zinkäthyl nach der durch den Einen von uns zuerst beschriebenen Methode *) nicht zur Disposition steht. In unseren Händen haben die von Pebal **) und von Rieth und Beilstein ***) ausgedachten Verfahren nicht sehr befriedigende Resultate ergeben; das Verfahren der letzteren Chemiker,

---

*) Diese Annalen XCV, 28.

**) Daselbst CXVIII, 22 (vgl. CXXI, 105 *d. R.*).

***) Daselbst CXXVI, 248.

welches offenbar das bessere von beiden ist, gab uns nur 40 pC. von der theoretisch zu erwartenden Menge Zinkäthyl, was weit unter der bei Anwendung eines metallenen Digestors zu erhaltenden Quantität ist.

Einwirkung von Zink auf Quecksilberamyl $Hg''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases}$. — Wenn Quecksilberamyl in derselben Weise, wie diefs für Quecksilberäthyl angegeben wurde, mit Zink behandelt und die Temperatur mittelst eines Oelbads 36 Stunden lang auf 130° C. erhalten wird, so wird jene Verbindung vollständig zu Zinkamyl umgewandelt, das man dann nur durch Destillation von dem Zinkamalgam zu trennen braucht. Bei der Rectification des Destillats begann das Sieden bei etwa 50°, wo eine sehr kleine Menge eines Gemisches von Amylen und Amylwasserstoff überging, während das Thermometer rasch auf 220° C. stieg; zwischen dieser Temperatur und 222° C. destillirte die ganze übrige Menge des Productes. Bei der Analyse ergab diese Flüssigkeit folgende Zahlen :

I. 0,3214 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,6834 Grm. Kohlensäure und 0,3112 Grm. Wasser.

II. 0,3898 Grm. gaben 0,8258 Grm. Kohlensäure und 0,3770 Grm. Wasser.

III. 0,4815 Grm. gaben, durch Zersetzung mittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Fällen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, 0,1840 Grm. Zinkoxyd.

IV. 0,6770 Grm. gaben, durch Zersetzung mittelst alkoholischer Lösung von Chlorwasserstoffsäure und Fällen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, 0,2664 Grm. Zinkoxyd.

Diese Zahlen entsprechen sehr gut der Formel $Zn''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases}$, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	im Mittel
C_{10}	120	57,97	57,99	57,77	—	—	57,88
H_{22}	22	10,63	10,76	10,75	—	—	10,76
Zn	65	31,40	—	—	30,67	31,34	31,01
	207	100,00					99,65.

Die Einwirkung des Zinks auf Quecksilberamyl läfst sich somit ausdrücken durch die Gleichung :

$$Hg''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases} + 2Zn'' = Zn''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases} + Hg''Zn''.$$

Zinkamyl ist eine farblose klare bewegliche Flüssigkeit die den den Amylverbindungen eigenthümlichen Geruch und bei 0° das specifische Gewicht = 1,022 besitzt. Es siedet bei 220° C. und destillirt ohne Veränderung. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren ergab folgendes Resultat :

Gewicht des angewendeten Zinkamyls .	0,3197 Grm.
Beobachtetes Volum des Dampfes . .	68,19 CC.
Temperatur	235° C.
Höhe der Oelsäule	75,5 MM.
Höhe der inneren Quecksilbersäule . .	142,5 MM.
Barometerstand	755,0 MM.
Dampfvolum, auf 0° und 760 MM. berechnet	35,5 CC.
Specifisches Gewicht des Dampfes . .	6,95.

Der Zinkamyldampf besteht also aus 1 Vol. Zinkdampf auf 2 Vol. Amyldampf, unter Verdichtung dieser 3 Vol. zu 2 Vol. :

2 Vol. Amyldampf .	9,8124	
1 Vol. Zinkdampf .	4,4942	
	$\frac{14,3066}{2}$	= 7,1533
	gefunden :	6,95

Bei etwa 240° C. zersetzt sich das Zinkamyl langsam; eine bei dieser Temperatur vorgenommene Dampfdichte-Bestimmung gab die Zahl 6,64, und nach dem Erkalten des Apparates fand sich, dafs sich eine beträchtliche Menge Amylen und Amylwasserstoff gebildet hatte.

Zinkamyl raucht stark an der Luft, aber es entzündet sich nicht von selbst, wie diefs die entsprechende Aethyl- und Methylverbindung thut. Läfst man es jedoch in reines Sauerstoffgas tropfen, so bricht es unter schwachen Explo-

sionen in eine glänzende weifse Flamme aus. Durch langsame Oxydation wird es zuerst zu der Verbindung $Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11}O \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right.$, (*amyl-amylate of zinc*), dann zu der Verbindung $Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11}O \\ C_5H_{11}O \end{matrix}\right.$ (*amylate of zinc*) umgewandelt :

$$Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right. + O = Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11}O \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right. ;$$

$$Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11}O \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right. + O = Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11}O \\ C_5H_{11}O \end{matrix}\right. .$$

Bei dem Zusammenbringen mit Chlor entzündet sich das Zinkamyl sofort und verbrennt es mit wenig leuchtender, viel Rufs ausstofsender Flamme. Bei gemäfsigterer Einwirkung würde ohne Zweifel die Verbindung $Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ Cl \end{matrix}\right.$ (*amylochloride of zinc*) neben Chloramyl entstehen :

$$Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right. + Cl_2 = Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ Cl \end{matrix}\right. + C_5H_{11}Cl,$$

und dann Chlorzink neben Chloramyl :

$$Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ Cl \end{matrix}\right. + Cl_2 = Zn''\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right. + C_5H_{11}Cl.$$

Bei Zusatz von Jod zu Zinkamyl zeigt sich sehr beträchtliche Temperaturerhöhung, und das Product wird teigig in Folge der Bildung der Verbindung $Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ J \end{matrix}\right.$:

$$Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right. + J_2 = Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ J \end{matrix}\right. + C_5H_{11}J.$$

Bei weiterem Zusatz von Jod wird das Product wieder flüssig und fast klar, da dann diese Verbindung wieder zersetzt wird :

$$Zn''\left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ J \end{matrix}\right. + J_2 = Zn''\left\{\begin{matrix} J \\ J \end{matrix}\right. + C_5H_{11}J.$$

Bei der Behandlung dieses Productes mit Wasser löste sich Jodzink, während eine schwere Flüssigkeit am Boden des Gefäfses ungelöst blieb, die bei 147° C. siedete und die Eigenschaften des Jodamyls besafs.

Einwirkung verschiedener Metalle auf Quecksilberäthyl $Hg'' \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$. — Die Leichtigkeit, mit welcher die Quecksilberverbindungen der Alkoholradicale durch Zink zersetzt werden, veranlafste uns, ihr Verhalten zu einigen anderen Metallen zu untersuchen. Wir wählten zu diesen Versuchen das Quecksilberäthyl, da wir fanden, dafs es durch Zink leichter zersetzt wird als die anderen correspondirenden Verbindungen.

Wir liefsen *Eisen,* das aus dem Oxyd mittelst Wasserstoff reducirt war, auf Quecksilberäthyl bei Temperaturen, welche zwischen 100 und 150° C. wechselten, einwirken, aber mit keinem anderen Erfolg, als dafs grofse Mengen entzündlichen Gases sich entwickelten und Quecksilber ohne Bildung eines Amalgams ausgeschieden wurde. Da hierbei keine Spur einer eisenhaltigen Aethylverbindung gebildet wurde, kann wohl kein Zweifel darüber sein, dafs das Quecksilberäthyl hier einer allmäligen Zersetzung in Folge der Erhitzung auf eine hohe Temperatur unterlag, welche Zersetzung als gänzlich unabhängig von der Einwirkung des Eisens zu betrachten ist. Eine Einwirkung des letzteren Metalls ist in keiner Weise bemerklich.

Bei dreistündigem Erhitzen von *Kupfer* in der Form von Feilspähnen mit Quecksilberäthyl auf 100° C. zeigte sich keine Einwirkung; aber nach fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 150° wurde das Metall schwach amalgamirt und bei dem Oeffnen der Röhre entwich Gas. In diesem Falle schien die Ausscheidung von Quecksilber eher auf der Zersetzung des Quecksilberäthyls durch Hitze zu beruhen, als auf einer Einwirkung des metallischen Kupfers auf diese Verbindung.

Cadmium wirkt auf Quecksilberäthyl ein, doch nur sehr langsam und unvollständig. Wie bei der Einwirkung des Zinks entsteht auch hier ein Amalgam und auch eine beträchtliche Menge Cadmiumäthyl; aber obgleich die Digestion

lange Zeit hindurch bei Temperaturen, die zwischen 100 und 130° C. wechselten, fortgesetzt wurde, konnten wir doch nicht ein von der Quecksilberverbindung freies Product erhalten.

Bei dem Erhitzen von fein gepulvertem *Wismuth* mit Quecksilberäthyl wurde das Metall beträchtlich angegriffen und Wismuthäthyl in grofser Menge gebildet; aber obgleich die Digestion viele Stunden lang bei Temperaturen, welche zwischen 120 und 140° C. wechselten, fortgesetzt wurde, gelang es uns doch nicht, die ganze Menge der Quecksilberverbindung zu zersetzen. Die Zersetzung wäre wahrscheinlich eine vollständigere gewesen, wenn eine gröfsere Menge Wismuth angewendet und so eine gröfsere Berührungsfläche dargeboten worden wäre; aber da unsere Absicht nur war, das Verhalten der verschiedenen Metalle zu Quecksilberäthyl zu erkennen, beschäftigten wir uns zunächst mit dieser Einwirkung des Wismuths nicht weiter, wenn wir auch der Ansicht sind, dafs sie ein Verfahren abzugeben verspricht, nach welchem sich Verbindungen des Wismuths mit den Alkoholradicalen mit grofser Leichtigkeit darstellen lassen.

Silber zersetzt das Quecksilberäthyl bei 100° C. nicht; bei 150° zeigt sich beträchtliche Zersetzung, indem grofse Mengen Gas gebildet werden, aber keine Spur einer silberhaltigen organischen Verbindung war aufzufinden. *Gold*blättchen verschwinden, wenn in Quecksilberäthyl auf 120° C. erhitzt, rasch, unter Bildung von Amalgam und unter Gasentwickelung, aber ohne dafs dabei eine goldhaltige organische Verbindung entsteht.

Zur Geschichte der unterschwefligen Säure;

von *A. Fröhde.*

Man kann beim Lesen der Angabe von L. Hofmann *) über eine Reaction des Phosphors zur Entdeckung desselben in Vergiftungsfällen mittelst Schwefelammoniums und nachherigem Zusatz von Eisenchlorid, wo dann eine vorübergehende violette Färbung entsteht, die Vermuthung nicht unterdrücken, es möge diese Reaction, da es bekannt ist, dafs durch Einwirkung der Luft auf Mehrfach-Schwefelmetalle unterschwefligsaure Salze entstehen, von dem beim Eindampfen mit Schwefelammonium entstandenen unterschwefligsauren Ammoniak herrühren, welche Vermuthung durch die Angabe, dafs Palladiumchlorür einen tief-dunkelbraunen, Zinkchlorür einen schön schwefelgelben, salpetersaures Silberoxyd einen gelben, dann orangefarbenen Niederschlag ergab, sich noch mehr befestigt. Weitere Mittheilungen von H. Huppert **) über diesen Gegenstand, dafs nämlich der citrongelbe Niederschlag durch salpetersaures Silberoxyd dunkelbraun wird und beim Stehen in schwarze, in Salpetersäure lösliche und in Ammoniak unlösliche Flocken übergeht, dafs ferner salpetersaures Blei einen weifsen Niederschlag hervorbringt, und die Angaben von Specht ***), dafs das Erscheinen der violetten Färbung durch Zusatz von phosphorhaltigem Wasser geradezu verhindert wurde, was sich aus der reducirenden Wirkung des Phosphors und seiner niederen Oxyde erklärt, bestätigen noch mehr obige Vermuthung. Da nun in den Aufsätzen dieser Chemiker die Ursache der

*) Diese Annalen CXXV, 121 ff.

**) Daselbst CXXVI, 254.

***) Daselbst CXXVI, 374.

Reaction nicht angegeben ist, so verschaffte ich mir durch nachfolgende Versuche darüber Gewifsheit. Wird nämlich Schwefelammonium nahezu zur Trocknifs verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, der abgeschiedene Schwefel abfiltrirt, so giebt die Lösung alle Reactionen eines unterschwefligsauren Alkali's. Sie entfärbte Jodlösung oder Jodstärke, ebenfalls übermangansaures Kali, schied erwärmt nach Zusatz von Salzsäure Schwefel ab und entwickelte schweflige Säure, welche sich durch Geruch und Graufärbung eines mit salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchteten Streifens Papier zu erkennen gab; sie gab endlich mit weinsaurem Antimonoxyd-Kali anfangs keinen Niederschlag, später bildete sie Antimon-Zinnober. Dampft man Schwefelammonium zu weit ein, so verflüchtigt sich das Ammonium und zersetzt sich die unterschweflige Säure und man erhält keine Reactionen.

Berichtigung;
von *G. Fischer.*

Im zweiten Hefte des CXXVII. Bandes dieser Annalen habe ich eine Untersuchung über Paranitrobenzoësäure veröffentlicht. S. 139 findet sich eine Unrichtigkeit. Ich interpretirte die Entstehung der Nitrosäure durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Toluol}}{C_{14}H_{8}} + 3(HO.NO_5) = \underset{\text{Nitrosäure}}{HO.C_{14}H_4(NO_4)O_3} + 4HO + 2NO_3,$$

während es natürlich heifsen mufs:

$$C_{14}H_8 + 4(HO.NO_5) = HO.C_{14}H_4(NO_4)O_3 + 7HO + 3NO_3.$$

Berichtigungen zum CXXIX. Band der Annalen.

Seite 248, Zeile 14 von unten ist zu setzen : Aethylwasserstoff und Methyl, ***statt*** : Methyl- und Aethylwasserstoff.

Daselbst, Zeile 12 von unten ist zu setzen : C_2H_6, ***statt*** : C_2H_4.

Seite 249, Zeile 4 von unten ist zu setzen : C_nH_{2n-14}, ***statt*** : C_nH_{2n-8}.

Ausgegeben den 27. April 1864.

Fig. 1.

a

Fig. 2.

Lith. Anst. v. M. Singer, Leipzig

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXX. Bandes zweites Heft.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des Gewerbeinstitutes in Berlin.

Untersuchungen über die Harnsäuregruppe;

von *Adolf Baeyer.*

Zweite Abhandlung.

In der ersten Abhandlung über die Harnsäure (diese Annalen CXXVII, 1 u. 199) habe ich mehrere zur Alloxanreihe gehörige Abkömmlinge derselben beschrieben, und gezeigt, dafs die Barbitursäure ihrer Zusammensetzung nach als der natürliche Mittelpunkt dieser ganzen Gruppe betrachtet werden kann. Die folgenden Untersuchungen werden die experimentelle Bestätigung dieser Ansicht bringen und darthun, dafs man nach den gewöhnlichen Darstellungsmethoden mit Leichtigkeit aus der Barbitursäure alle Glieder der Alloxangruppe erhalten kann. Da nun die Barbitursäure eine Harnstoffverbindung der Malonsäure ist, so lassen sich die Derivate derselben auch von dieser letzteren Säure ableiten, und es sind z. B. die Dialursäure und das Alloxan nichts anderes als Harnstoffverbindungen der Oxy- und der Dioxy-

malonsäure, d. h. der Tartron- und der Mesoxalsäure, wie dieses Gerhardt schon vom Alloxan vermuthet hat.

Die zweite Gruppe der Harnsäureabkömmlinge leitet man bekanntlich von der Parabansäure ab, an die sich einige weniger bekannte Körper, wie die Allantursäure und das Hydantoïn, anschliefsen. Die Parabansäure ist nach ihrem ganzen Verhalten mit Bestimmtheit als Oxalylharnstoff anzusehen, und ihre Beziehungen zu den anderen Substanzen werden jetzt ebenfalls durch das Verhalten der Barbitursäure vollkommen verständlich werden. Dieser Körper zerlegt sich nämlich bald in Oxalyl-, bald in Acetylharnstoff, also in Verbindungen der oxydirtesten und der reducirtesten Säure mit 2 Atomen Kohlenstoff, die den Anfang und das Ende der Parabanreihe bilden. Die dazwischen liegenden Glieder sind der Glyoxyl- und der Glycolylharnstoff, d. h. die Allantursäure und das Hydantoïn. Diesen Zusammenhang habe ich endlich auch durch die Synthese bestätigt und direct aus Essigsäure und Harnstoff das Hydantoïn dargestellt.

Da hiermit der Nachweis geführt ist, dafs die Alloxan- und die Parabangruppe aus den Harnstoffverbindungen der Säuren zwischen der Mesoxal- und der Malonsäure einerseits und der Oxal- und Essigsäure andererseits bestehen, so kann die Frage nach der Constitution der Harnsäurederivate im Grofsen und Ganzen als erledigt betrachtet werden, und es bedürfen nur noch einige weniger wesentliche Punkte der Untersuchung, auf die ich am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen werde.

§ I. Alloxangruppe.

Bibrombarbitursäure (*Alloxanbromid*) $N_2C_4O_3Br_2H_2$.

Die Darstellung dieser Substanz ist schon beschrieben worden (a. a. O. S. 230) und es sind auch schon Analysen

derselben mitgetheilt. Ich füge hier noch einige Bestimmungen bei, die mit einer aus Salpetersäure umkrystallisirten Probe angestellt sind.

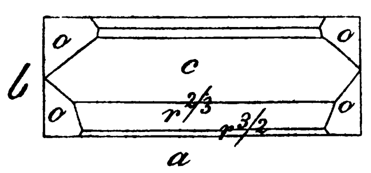
I. 0,5084 Grm. gaben 0,3148 CO_2 und 0,0390 H_2O.

II. 0,4030 Grm. gaben 0,6190 Platinsalmiak.

Die Formel $N_2C_4O_3Br_2H_2$ verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_4	16,8	16,9	—
H_2	0,7	0,8	—
Br_2	56,0	—	—
N_2	9,8	—	9,6
O_3	—	—	—

Die Bibrombarbitursäure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem ziemlich leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich beim Kochen, es entsteht Alloxan und es entweicht eine flüchtige Substanz, die die Schleimhäute des Auges und der Nase stark angreift. Zum Umkrystallisiren wählt man am Besten verdünnte Salpetersäure, welche die Substanz nicht angreift und bei schnellem Erkalten Blätter, bei langsamem prismatische Krystalle von mehreren Linien Länge liefert. Herr Professor R a m m e l s b e r g hat die Güte gehabt, mir beifolgende Messung derselben mitzutheilen.



„Die Bibrombarbitursäure krystallisirt im zweigliedrigen System. Die Messungen sind nur approximativ. Die Flächen *o* und *r* fehlen öfter oder sind sehr klein, die Fläche *a* ist gekrümmt und matt (s. d. Figur).

$$a : b : c = 0{,}7916 : 1 : 0{,}9318.$$

		Berechnet	Beobachtet
o {	2 A = Winkel in der stumpfen Endkante	117°48′	117°
	2 B = „ „ „ schärferen „	98°32′	
	2 C = „ „ „ Seitenkante		*112°40′
	$o : a$ =	130°44′	131°
	b =		*121° 6′
	c =	123°40′	123°
	$r^{2/3} : c$ =	141°53′	141°30′
	a =	128° 7′	
	$r^{3/2} : c$ =	119°32′	120°
	a =	150°28′	
	$r^{2/3}$ =	157°39′	158°

$o \;= a : \; b : c$

$r^{2/3} = a : {}^{2}/_{3}c : \infty b$

$r^{3/2} = a : {}^{3}/_{2}c : \infty b$

$a \;= a : \infty b : \infty c$

$b \;= b : \infty a : \infty c$

$c \;= c : \infty a : \infty b$."

Die Bibrombarbitursäure ist in Aether leicht, in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus unverändert in grofsen, oft über einen halben Zoll langen glasglänzenden Prismen von der eben beschriebenen Form. Die Krystalle unterscheiden sich jedoch von den aus Salpetersäure erhaltenen durch Vorherrschen der Octaëderflächen und Verschwinden der Flächen c und r, sowie durch das Auftreten eines zweiten Octaëders. An der Luft werden sie in ganz kurzer Zeit weifs und undurchsichtig. Ebenso wird sie von concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung aufgenommen und durch Wasser wieder in Krystallen gefällt. Wasserfreie Blausäure löst sie auch mit Leichtigkeit ohne Veränderung, wässerige dagegen giebt beim Erwärmen Bromcyan und Monobrombarbitursäure. Ueberhaupt wird das eine At. Brom sehr viel leichter durch Wasserstoff ersetzt wie das andere, und es bedarf kräftiger Reductionsmittel, um auch das zweite

mit diesem Elemente zu vertauschen. So giebt Natriumamalgam zuerst monobrombarbitursaures Natron, und erst nach längerem Einwirken in der Wärme barbitursaures. Jodwasserstoff wirkt unter Erwärmung und Abscheidung von viel Jod auf die Substanz ein, und giebt im Ueberschusse angewendet Barbitursäure, in geringerer Menge Hydurilsäure. Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung giebt Dialursäure, in alkoholischer ein gelbes, schwefelhaltiges Pulver. Ebenso wirken alkoholische Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelammonium. Wässeriges Schwefelammon giebt ein Gemenge von barbitursaurem und dialursaurem Ammoniak. Chlor und Brom zersetzen die wässerige Lösung und geben Kohlensäure und Tribromacetylharnstoff. Letztere Substanz bildet sich auch zuerst bei der Einwirkung von Alkalien neben Brombarbitursäure und Kohlensäure, und veranlafst die Entstehung von Bromoform beim Erwärmen mit denselben. Wir werden auf diese complicirte Reaction weiter unten noch näher eingehen müssen.

Das Verhalten der Bibrombarbitursäure beim Erhitzen ist characteristisch. Sie schmilzt nämlich unter Entwickelung von sehr viel Bromdämpfen zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und bei weiterem Erhitzen unter starker Gasentwickelung braun wird und eine schwarze Masse hinterläfst. Hierdurch und durch die Bildung von Bromoform beim Erwärmen mit Alkalien erkennt man sie am Besten.

Es gelingt nicht, Cyan oder Aethyl an die Stelle des Broms zu bringen, da Blausäure wie schon angegeben Bromcyan und Brombarbitursäure giebt und Zinkäthyl in anderer Weise einwirkt. Läfst man nämlich Zinkäthyl allmälig in eine ätherische Lösung von Bibrombarbitursäure treten, so bildet sich ein amorpher gelblich-weifser Niederschlag, der sich wie eine directe Addition von Zinkäthyl und Bibrombarbitursäure verhält. Mit Wasser in Berührung gebracht

entwickelt diese Substanz Aethylwasserstoff und es scheidet sich Zinkoxydhydrat ab, welches beim Erwärmen auf die Bibrombarbitursäure zersetzend einwirkt und Bromoform und brombarbitursaures Zink giebt.

Monobrombarbitursäure $N_2C_4O_3BrH_3$.

Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von wässeriger Blausäure auf Bibrombarbitursäure, indem Bromcyan entweicht:

$$N_2C_4O_3Br_2H_2 + CNH = N_2C_4O_3BrH_3 + CNBr$$

und scheidet sich beim Abdampfen in weifsen Rinden ab, welche aus kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln bestehen. Es gelang nicht, diese Substanz ganz rein zu erhalten, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

0,5118 Grm gaben 0,4275 CO_2 und 0,0840 H_2O.

Die Formel $N_2C_4O_3BrH_3$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	23,2	22,8
H	1,5	1,8.

Die Salze der Monobrombarbitursäure können durch Einwirkung von Metallen, Oxydhydraten oder essigsauren Salzen auf Bibrombarbitursäure erhalten werden. So giebt Natriumamalgam mit letzterer Substanz das Natronsalz; Zink löst sich ohne Gasentwickelung in der wässerigen Lösung derselben und giebt das Zinksalz neben Bromzink:

$$N_2C_4O_3Br_2H_2 + 2\,Zn = N_2C_4O_3BrH_2Zn + ZnBr.$$

Ammoniak löst die Bibrombarbitursäure mit Leichtigkeit und giebt beim Erwärmen einen krystallinischen Niederschlag von monobrombarbitursaurem Ammoniak nebst Oeltropfen von Bromoform. Die hierbei stattfindende complicirte Reaction läfst sich am Besten bei der Einwirkung von Barytwasser studiren. Versetzt man nämlich eine kalte wässerige oder alkoholische Lösung von Bibrombarbitursäure mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Barytwasser, so findet man nach einiger Zeit neben kohlensaurem

Baryt weifse, harte, undurchsichtige Warzen von monobrombarbitursaurem Baryt und grofse durchsichtige Blätter von Tribromacetylharnstoff. Dieser letztere Körper zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Kohlensäure, Harnstoff und Bromoform; es werden also die schliefslichen Zersetzungsproducte der Bibrombarbitursäure beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser sein : brombarbitursaurer und kohlensaurer Baryt, Harnstoff und Bromoform. Die Reaction verläuft demnach in zwei auf einander folgenden Perioden :

$$2\,N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_2O = N_2C_4O_3BrH_3 + N_2C_3O_2Br_3H_3 + CO_2$$

Bibrombarbitursäure, Brombarbitursäure, Tribromacetylharnstoff

$$N_2C_3O_2Br_3H_3 + H_2O = N_2COH_4 + CO_2 + CHBr_3.$$

Ammoniak verhält sich ganz ähnlich, nur dafs die Zersetzung des Tribromacetylharnstoffes schon in der Kälte erfolgt und neben Harnstoff noch Isobiuret (siehe dieses) gebildet wird.

Die Brombarbitursäure scheint einbasisch zu sein, wenigstens wurden nur Salze mit einem At. Metall erhalten.

Brombarbitursaures Ammoniak scheidet sich beim Erwärmen einer Lösung von Bibrombarbitursäure in Ammoniak in mikroscopischen rhombischen Nadeln ab, die ziemlich schwerlöslich sind. Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,3961 Grm. gaben 0,3127 CO_2 und 0,1101 H_2O.

II. 0,2451 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben 0,7250 Platinsalmiak.

	Berechnet	I.	II.
C_4	21,4	21,5	—
H_6	2,7	3,1	—
N_3	18,7	—	18,5
Br	—	—	—
O_3	—	—	—

Brombarbitursaures Zink wird am Besten durch Einwirkung von Zink auf Bibrombarbitursäure erhalten. Dieses Metall löst sich nämlich sehr leicht und ohne Gasentwicke-

lung in einer erwärmten Lösung der letzteren und giebt beim Erkalten Krystalle des Zinksalzes. Das hier untersuchte Salz war aus der Verbindung der Bibrombarbitursäure mit Zinkäthyl erhalten, nachdem diese Substanz mit Wasser gekocht und das überschüssige Zinkoxydhydrat durch Essigsäure gelöst war, indem das Zinkoxydhydrat die Bibrombarbitursäure in derselben Weise wie Barythydrat zersetzt. Das Salz krystallisirt in ziemlich grofsen deutlich ausgebildeten prismatischen Krystallen und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es enthält acht At. Krystallwasser, von denen sechs bei mehrstündigem Trocknen bei 130⁰ fortgehen.

3,5736 Grm. gaben bei 130⁰ getrocknet 0,6188 aq.

Die Formel $N_2C_4O_3BrH_2Zn + 8$ aq. verlangt für einen Verlust von 6 aq.

	Berechnet	Gefunden
6 aq.	17,4	17,3.

0,793 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1246 Zn_2O.

Die Formel $N_2C_4O_3BrH_2Zn + 2$ aq. verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Zn	12,5	12,6.

Barbitursäure (Malonylharnstoff) $N_2C_4O_3H_4$.

Man erhält die Barbitursäure aus dem Bibromsubstitutionsproduct durch Einführung von Wasserstoff; indessen gelingt diefs nur mit Natriumamalgam und Jodwasserstoff, da andere Reagentien nur das eine At. Brom reduciren und das zweite nicht angreifen oder durch HO ersetzen. Es finden im Ganzen vier verschiedene Arten der Reduction statt :

	Bibrombarbitursäure		
		Brombarbitursäure	
1)	$N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_2$	$= N_2C_4O_3BrH_3$	$+$ HBr
		Dialursäure	
2)	$N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_2 + H_2O$	$= N_2C_4O_3(HO)H_3$	$+$ 2 HBr
		Hydurilsäure	
3)	$2\,N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_6$	$= N_4C_8O_6H_6$	$+$ 4 HBr
		Barbitursäure	
4)	$N_2C_4O_3Br_2H_2 + H_4$	$= N_2C_4O_3H_4$	$+$ 2 HBr.

Metallisches Zink wirkt nach der ersten Gleichung auf Bibrombarbitursäure ein, Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung nach der zweiten, Jodwasserstoff in geringerer oder gröfserer Menge nach der dritten oder der vierten. Die Bildung der Dialursäure auf diesem Wege ist leicht verständlich, da hierzu in der jedenfalls zuerst gebildeten Brombarbitursäure nur Brom durch HO ersetzt zu werden braucht, und eben so einfach ist die Bildung der Hydurilsäure durch eine unvollkommene Reduction mittelst Jodwasserstoff zu erklären. Dieselbe geht dabei nämlich weiter wie beim Schwefelwasserstoff und bleibt zwischen der Dialur- und Barbitursäure stehen. Es ist hiermit synthetisch die alloxantinartige Natur der Hydurilsäure nachgewiesen, und die aus den Zersetzungen derselben hergeleitete Bildungsgleichung (a. a. O. S. 233) :

$$\underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4} + \underset{\text{Barbitursäure}}{N_2C_4O_3H_4} - H_2O = \underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6}$$

wonach sie als eine mit Wasseraustritt verbundene Addition von Dialursäure und Barbitursäure zu betrachten ist, bestätigt. Da endlich die Dialursäure wie bekannt mit Leichtigkeit Sauerstoff aufnimmt und Alloxantin und Alloxan giebt, so kann jetzt die ganze in der folgenden Tabelle zusammengestellte Reihe des Alloxans aus der Bibrombarbitursäure dargestellt werden.

$N_2C_4O_3Br_2H_2$ Bibrombarbitursäure	Br_2 durch O ersetzt	$N_2C_4O_4H_2$ Alloxan
		$N_4C_8O_7H_4$ Alloxantin
		$N_2C_4O_4H_4$ Dialursäure
		$N_4C_8O_6H_6$ Hydurilsäure
	Br_2 durch H_2 ersetzt	$N_2C_4O_3H_4$ Barbitursäure.

Je nachdem man also in der Bibrombarbitursäure das Brom durch O oder H_2 ersetzt, erhält man das oxydirteste oder das reducirteste Glied der Alloxanreihe, zwischen denen die übrigen Glieder in der Mitte liegen. Und es ist diese Reihe nicht nur den Formeln nach zusammenhängend, man kann sie auch experimentell von jedem Endgliede ausgehend

Schritt für Schritt durchlaufen. Die Darstellung der Barbitursäure geschah ja aus dem Alloxan durch die Dialur- und Hydurilsäure hindurch, und aus der Barbitursäure erhält man, wie wir weiter unten sehen werden, mit Leichtigkeit die Bibrombarbitursäure, aus der wir eben die ganze Reihe haben stufenweise entstehen sehen.

Zur Darstellung der Barbitursäure mittelst Natriumamalgam trägt man die Bibromsäure in kleinen Portionen in mit wenig Wasser übergossenes Amalgam ein. Es scheiden sich hierbei unter Erwärmung, die durch Abkühlen vermindert werden mufs, Krystalle von monobrombarbitursaurem Natron aus, die erst durch längeres Behandeln mit überschüssigem Amalgam im Wasserbade in barbitursaures Natron übergeführt werden. Nach Beendigung der Operation wird die Salzmasse in Wasser gelöst, filtrirt, mit Essigsäure neutralisirt, und das in Krystallen abgeschiedene barbitursaure Natron in starke Salzsäure eingetragen, aus der die Säure in kleinen prismatischen oder blätterigen Krystallen auskrystallisirt. Die Zersetzung ist schwer vollständig zu bewirken, so dafs das barbitursaure Natron in der Regel noch Brom enthält, und da aufserdem eine nebenherlaufende tiefere Zersetzung unter Bildung von Bromoform nicht ganz vermieden werden kann, so ist es zweckmäfsiger, Jodwasserstoff anzuwenden. Hierbei verfährt man am Zweckmäfsigsten so, dafs etwa 50 Grm. Bibrombarbitursäure mit ungefähr dem doppelten Gewicht concentrirtester Jodwasserstoffsäure übergossen und dann eine Viertelstunde im Wasserbade erwärmt werden. Die Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volum Wasser versetzt, das ausgeschiedene Jod abfiltrirt und das noch gelöste durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Erkalten der wenn nöthig noch eingedampften Flüssigkeit erhält man schöne grofse prismatische Krystalle, von denen Herr Professor Rammelsberg die Güte gehabt hat folgende Messung anzustellen.

„Die Barbitursäure ist zweigliedrig :

$$a : b : c = 0{,}69718 : 1 : 1{,}4106.$$

Prismatische Combinationen eines rhombischen Prisma's *p*, der Abstumpfung der stumpfen Kanten *a'*, der Endfläche *c* und einer auf die scharfen Kanten von *p* aufgesetzten Zuschärfung *q* :

$p = a : b : \infty c$ $\quad a = a : \infty b : \infty c$

$q = b : c : \infty a$ $\quad c = c : \infty a : \infty b.$

		Berechnet	Beobachtet
p : *p* an *a*	=		*110°14'
b	=	69°46'	
p : *a*	=	145 7	145 0
q : *q* an *c*	=	70 40	
b	=	109 20	
q : *c*	=		*125 20
p : *q*	=	117 49.	

Die Krystalle sind nicht scharf mefsbar, weil die Flächen nicht glänzend genug. *q* ist oft am einen Ende auf der einen Seite sehr grofs, auf der anderen ganz klein."

Aufser in der eben beschriebenen Form erhält man die Säure beim Abscheiden aus den Salzen häufig noch in Blättern, und endlich in Nadeln beim Abkühlen einer mit Jod erwärmten wässerigen Lösung. Die Barbitursäure enthält Krystallwasser, welches sie unter dem Exsiccator schon in kurzer Zeit vollständig verliert. Die mit Jodwasserstoff dargestellten prismatischen Krystalle zeigten, nachdem sie $1^1/_2$ Stunden im Exsiccator gelegen hatten, folgenden Wassergehalt :

2,2850 Grm. gaben bei 110° getrocknet 0,4923 Wasser.

Die Formel $N_2C_4O_3H_4 + 4$ aq. verlangt :

	Berechnet	Gefunden
4 aq.	21,9	21,5.

Die getrocknete Säure gab folgende Zahlen :

I. 0,2745 Grm. mit Natriumamalgam dargestellt gaben 0,3789 CO_2 und 0,0855 H_2O.

II. 0,4711 Grm. mit Jodwasserstoff dargestellt gaben 0,6493 CO_2 und 0,1412 H_2O.

III. 0,4239 Grm. aus einer mit Jod versetzten heifsen wässerigen Lösung in Nadeln auskrystallisirt gaben 0,5813 CO_2 und 0,1238 H_2O.

IV. 0,2887 Grm. der ersten Substanz gaben mit Natronkalk geglüht 1,0188 Platinsalmiak.

V. 0,3725 Grm. der zweiten Substanz gaben 1,2864 Platinsalmiak.

Die Formel $N_2C_4O_3H_4$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.
C_4	37,5	37,6	37,6	37,4	—	—
H_4	3,1	3,5	3,3	3,2	—	—
N_2	21,9	—	—	—	22,1	21,6
O_3	—	—	—	—	—	—

Die Barbitursäure löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser und krystallisirt beim schnellen Erkalten daraus in kleinen glänzenden alloxantinähnlichen Prismen, beim langsamen in gröfseren Krystallen. Salzsäure und verdünnte Salpetersäure lösen sie ebenfalls ohne Veränderung. Chlor zersetzt die wässerige Lösung und giebt Krystalle, die durch einen Ueberschufs wieder zersetzt werden. Jod löst sich beim Erwärmen etwas in der Lösung auf, beim Erkalten krystallisirt aber die unveränderte Säure in Nadeln aus. Brom und rauchende Salpetersäure geben direct die Substitutionsproducte, ersteres die Bibromsäure, letzteres die Nitrosäure, d. h. Dilitursäure :

$$\underset{\text{Barbitursäure}}{N_2C_4O_3H_4} + Br_4 = \underset{\text{Bibrombarbitursäure.}}{N_2C_4O_3Br_2H_2} + 2\,HBr$$

$$\underset{\text{Barbitursäure}}{N_2C_4O_3H_4} + {}^{NO_2}_{H}O = \underset{\text{Dilitursäure.}}{N_2C_4O_3(NO_2)H_3} + H_2O$$

Salpetrigsaures Kali giebt Nitrosobarbitursäure (Violursäure). Schwefligsaures Ammoniak wirkt nicht darauf ein.

Die Barbitursäure schmilzt unter Zersetzung und verwandelt sich dabei in eine feste gelbe Masse, die wahrscheinich aus Bibarbitursäure (s. d.) besteht, und sich bei weiterem

Erhitzen bräunt. Sie ist zweibasisch und liefert Salze mit einem und zwei At. Metall, und zwar vorzugsweise saure. Letztere erhält man mit essigsauren Salzen, das neutrale Bleisalz mit Bleizucker und das Natronsalz duch Fällen der alkalischen Lösung mit Alkohol :

Barbitursaures Ammoniak scheidet sich beim Vermischen von Barbitursäurelösung mit essigsaurem Ammoniak in langen, glänzend weifsen Nadeln ab, die in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem ziemlich leicht löslich sind. Das Salz ist wasserfrei.

0,3045 Grm. gaben 0,3699 CO_2 und 0,1416 H_2O.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3(NH_4)$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C_4	33,1	33,1
H_7	4,84	5,16
N_3	—	—
O_3	—	—

Barbitursaures Kali erhält man beim Vermischen einer Lösung von Barbitursäure und essigsaurem Kali in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem noch leichter löslich sind. Das Salz ist wasserfrei.

0,3242 Grm. gaben 0,1680 schwefelsaures Kali.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3K$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
K	23,5	23,2.

Saures barbitursaures Natron erhält man in kleinen Krystallen auf Zusatz von Essigsäure zu der stark alkalischen Lösung, die sich beim Behandeln von Bibrombarbitursäure mit Natriumamalgam bildet. Es ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich daher beim Vermischen der Lösungen von essigsaurem Natron und der Säure nicht ab.

Neutrales barbitursaures Natron fällt beim Zusatz von absolutem Alkohol zu einer Lösung von Barbitursäure in reiner

Natronlauge in weifsen amorphen Flocken, die sehr bald roth werden und Krystallwasser enthalten.

0,9768 Grm gaben bei 110° getrocknet 0,1774 aq.

Die Formel $N_2C_4O_3H_2Na_2$ + 4 aq. verlangt :

	Berechnet	Gefunden
4 aq.	17,3	18,1.

0,3026 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,2818 schwefelsaures Natron.

Die Formel $N_2C_4O_3H_2Na_2$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Na_2	26,7	26,5.

Barbitursaurer Baryt fällt in farblosen mikroscopischen Prismen, die in kaltem und heifsem Wasser schwer löslich sind, bei Zusatz von essigsaurem Baryt zu einer Lösung von Barbitursäure. Das Salz enthält Krystallwasser, welches selbst nach mehrstündigem Trocknen bei 150° nur zur Hälfte fortging.

0,9160 Grm. verloren bei 150° 0,0380 aq.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3Ba$ + 2 aq. verlangt für den Verlust von 1 aq. :

	Berechnet	Gefunden
aq.	4,4	4,2.

I. 0,3302 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,1856 schwefelsauren Baryt.

II. 0,3392 Grm. aus dem Natronsalz dargestellt und getrocknet gaben 0,1906 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3Ba$ + aq. verlangt :

	Berechnet	I.	II.
Ba	33,49	33,35	33,04.

Barbitursaures Kupfer kann erhalten werden durch Fällen einer Lösung von Barbitursäure mit essigsaurem Kupfer, oder von barbitursaurem Natron mit Kupfervitriol, und bildet kleine, schön grün gefärbte prismatische Krystalle, die bei 110° ihr Wasser verlieren und braun werden, indem sie anfangen sich zu zersetzen. Das zur Analyse verwendete

Salz war mit barbitursaurem Natron dargestellt und unter dem Exsiccator getrocknet.

I. 0,2737 Grm. gaben 0,2569 CO_2 und 0,0840 H_2O.

II. 0,3654 Grm. gaben 0,3422 CO_2 und 0,1156 H_2O.

III. 0,2919 Grm. gaben 0,0624 Kupferoxyd.

IV. 0,2540 Grm. aus Barbitursäure und essigsaurem Kupferoxyd gaben 0,0550 Kupferoxyd.

Die Formel $N_2C_4O_3H_3Cu + 3$ aq. verlangt :

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_4	25,8	25,6	25,5	—	—
H_6	3,2	3,4	3,5	—	—
Cu	17,1	—	—	17,1	17,3.

Neutrales barbitursaures Blei fällt beim Vermischen einer Lösung von Barbitursäure oder barbitursaurem Natron mit Bleiessig als ein weifser krystallinischer Niederschlag, der wasserfrei ist.

0,3357 Grm. gaben 0,3073 schwefelsaures Blei.

Die Formel $N_2C_4O_3H_2Pb_2$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Pb_2	62,2	62,9.

Barbitursaures Silber ist ein weifser amorpher Niederschlag.

Die Barbitursäure zersetzt sich beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge und zerfällt unter Wasseraufnahme in Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak :

$$\underset{\text{Barbitursäure}}{N_2C_4O_3H_4} + 3\,H_2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{C_3O_4H_4} + CO_2 + 2\,NH_3$$

Zur Darstellung der Malonsäure wurden 5 Grm. Barbitursäure mit Kalilauge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler 2 Stunden lang gekocht, die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Abdampfen wurde eine sehr saure Flüssigkeit erhalten, die einen Anfang von Krystallisation zeigte, keinen Stickstoff enthielt und mit der von D e s s a i g n e s aus Aepfelsäure erhaltenen Malonsäure in ihrem Verhalten übereinstimmte.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurden einige Tropfen salpetersaure Silberlösung hinzugefügt, abfiltrirt und die Flüssigkeit mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silber versetzt. Es bildete sich dabei ein vollkommen weifser krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroscop eigenthümlich zerfressene Prismen zeigte. Die darüber stehende Flüssigkeit gab auf Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak noch einen reichlichen amorphen Niederschlag, der sich zuerst in voluminöse feine Nadeln und dann in einen schweren, aus denselben zerfressenen Krystallen bestehenden Niederschlag verwandelte.

I. 0,3123 Grm. gaben 0,1318 CO_2 und 0,0260 H_2O.

II. 0,3783 Grm. gaben mit Schwefelsäure erhitzt 0,3680 schwefelsaures Silber.

Die Formel des *neutralen malonsauren Silbers* $C_3O_4H_2Ag_2$ verlangt :

	Berechnet	I.
C_3	11,3	11,5
H_2	0,6	0,9
Ag_2	67,9	67,35
O_4	—	—

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dafs die Barbitursäure ein Amid der Kohlensäure und der Malonsäure, d. h. Malonylharnstoff ist, und es wird ihre Zersetzung durch folgende Gleichung erklärt :

$$\underset{\text{Barbitursäure}}{N_2\overset{CO}{C_3}\underset{H_2}{H_2}O_2} + 3H_2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{C_3\underset{H_2}{H_2}O_2{}_{O_2}} + CO_2 + 2NH_3$$

Dieses Resultat ist besonders deswegen von Interesse, weil, wie wir gesehen haben, die Barbitursäure den directen Ausgangspunkt für die Darstellung aller zur Alloxangruppe gehörigen Derivate bildet und die Constitution der letzteren somit auch nachgewiesen ist.

Bibarbitursäure $N_4C_8O_5H_6$.

Die Barbitursäure verwandelt sich beim Erhitzen in eine gelbe unlösliche Masse, die vermuthlich aus dem Ammoniaksalz der Bibarbitursäure besteht. Die Zersetzung findet weit regelmäfsiger statt, wenn man die Säure in concentrirtem Glycerin erhitzt. Erwärmt man nämlich ein Gemenge von gleichen Theilen Glycerin und trockener Barbitursäure auf 150°, so bemerkt man eine schwache Gasentwickelung und nach Beendigung derselben hat sich die Masse in einen Brei von gelben prismatischen Krystallen eines neuen Ammoniaksalzes verwandelt. Zur Reinigung erwärmt man die Krystalle mit Kalilauge bis zur Entfernung des Ammoniaks, und filtrirt die heifse Lösung in überschüssige heifse Salzsäure. Man erhält so einen weifsen amorphen Niederschlag, der aber noch kalihaltig ist und sich nicht filtriren läfst. Man digerirt denselben daher nach dem Abpressen noch so lange im Wasserbade mit neuer Salzsäure, bis er krystallinisch geworden und sich zu Boden gesetzt hat, und wascht ihn endlich zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser aus. Das erhaltene weifse, in Wasser fast unlösliche Pulver ist Bibarbitursäure und enthält kein Krystallwasser.

I. 0,2829 Grm. gaben 0,4192 CO_2 und 0,0710 H_2O.

II. 0,2786 Grm. gaben 0,4132 CO_2 und 0,0709 H_2O.

III. 0,3071 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben 1,1287 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_5H_6$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.	III.
C_8	40,4	40,4	40,4	—
H_6	2,5	2,8	2,8	—
N_4	23,2	—	—	23,0
O_5	—	—	—	—

Die Bibarbitursäure entsteht durch Vereinigung zweier Molecule Barbitursäure und Austritt von Wasser :

$$2\,N_2C_4O_3H_4 = N_4C_8O_5H_6 + H_2O$$
Barbitursäure Bibarbitursäure

und das entstandene Wasser zersetzt wahrscheinlich einen Theil der Barbitursäure und giebt so zu dem Auftreten von Kohlensäure und Ammoniak Veranlassung. Die Ausbeute ist übrigens sehr reichlich. — Die Bibarbitursäure verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen, ist zweibasisch und giebt Salze mit einem und mit zwei Metall. Die sauren sind in Wasser schwer löslich und gröfstentheils amorph. Die neutralen Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol gefällt.

Bibarbitursaures Ammoniak erhält man wie eben beschrieben beim Erhitzen von Barbitursäure mit Glycerin. Zur Reinigung wurde dasselbe in viel heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak gelöst, filtrirt und mit Essigsäure versetzt, worauf sich farblose feine mikroscopische Nadeln dieses Salzes abschieden. Es enthält kein Krystallwasser und ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich.

0,2474 Grm. gaben 0,3384 CO_2 und 0,0868 H_2O.

Die Formel $N_4C_8O_5H_5(NH_4)$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C_8	37,6	37,5
H_9	3,5	3,9
N_5	—	—
O_5	—	—

Bibarbitursaures Kali entsteht auf Zusatz von Essigsäure zu einer Lösung der Säure in Kali. Es scheidet sich als gelatinöse kleisterähnliche Masse ab, so dafs die ganze Flüssigkeit selbst bei ziemlicher Verdünnung erstarrt. Nach dem Trocknen bildet es ein weifses amorphes, in Wasser beinahe unlösliches Pulver. Das Salz verlor beim Trocknen bei 120° 8,1 pC. Wasser, eine Zahl, welche keinem bestimmten Wassergehalte entspricht.

0,2554 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,0813 schwefelsaures Kali.

Die Formel $N_4C_8O_5H_5K$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
K	14,13	14,27.

Neutrales bibarbitursaures Natron wurde durch Fällen einer Lösung des Ammoniaksalzes in Natronlauge mit Alkohol erhalten, gab aber nur annähernd mit der Formel

$$N_4C_8O_5H_4Na_2 + 4\,aq.$$

übereinstimmende Zahlen.

Einwirkung von Brom auf Bibarbitursäure.

Beim Behandeln mit Wasser und Brom verwandelt sich die Bibarbitursäure in kurzer Zeit in gelbe prismatische Krystalle, welche in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind. Läfst man diese mit Wasser stehen, oder behandelt man sie mit heifsem Wasser oder Alkohol, so verlieren sie Bromwasserstoff, indem sie weifs werden und geben Bibrombibarbitursäure.

Bromwasserstoff-Bibrombibarbitursäure $N_4C_8O_5H_5Br_3$. — Die eben beschriebenen gelben Krystalle, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet, gaben folgende Zahlen :

I. 0,3523 Grm. gaben 0,2610 CO_2 und 0,0382 H_2O.

II. 0,3320 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,3962 AgBr.

Die Formel $N_4C_8O_5H_5Br_3$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.
C_8	20,1	20,2	—
H_5	1,05	1,2	—
Br_3	50,3	—	50,8
N_4	—	—	—
O_5	—	—	—

Bibrombibarbitursäure $N_4C_8O_5H_4Br_2$. — Das gelbe Bromid verliert schon beim Stehen mit Wasser Bromwasserstoff und verwandelt sich in weifse Krystalle von Bibrombibarbitursäure nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Gelbes Bromid}}{N_4C_8O_5H_5Br_3} = \underset{\text{Weifses Bromid.}}{N_4C_8O_5H_4Br_2} + HBr$$

Wird dasselbe mit vielem Wasser schnell zum Kochen erhitzt, so löst es sich mit gelber Farbe, die aber gleich wieder verschwindet. Beim Erkalten erhält man dann grofse, farblose, glänzende Prismen, welche aus Bibrombibarbitursäure bestehen und Krystallwasser enthalten.

I. 2,4637 Grm. gaben bei 110° getrocknet 0,0939 aq.

II. 1,4322 Grm. gaben bei 110° getrocknet 0,0530 aq.

Die Formel $N_4C_8O_5H_4Br_2 + 2$ aq. verlangt :

	Berechnet	I.	II.
2 aq.	4,3	3,8	3,7.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen :

I. 0,3747 Grm. gaben 0,3304 CO_2 und 0,0466 H_2O.

II. 0,2830 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,2674 Bromsilber.

Die Formel $N_4C_8O_5H_4Br_2$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.
C_8	24,2	24,0	—
H_4	1,0	1,38	—
Br_2	40,4	—	40,2
N_4	—	—	—
O_5	—	—	—

Das gelbe Bromid scheint übrigens nur eine einfache Addition von Bromwasserstoff zu dem weifsen zu sein, da dieses im getrockneten Zustande mit concentrirter Bromwasserstoffsäure übergossen sogleich gelb wird und sich in ersteres verwandelt. Dafs man es mit Substitutionsproducten der Bibarbitursäure zu thun hat, zeigt das Verhalten beider Bromide gegen Jodwasserstoffsäure, mit der sie unter Abscheidung von Jod Bibarbitursäure geben.

Dampft man die Lösung des gelben oder weifsen Bromids weiter ein, so wird die Bibrombarbitursäure zersetzt und man erhält beim Erkalten Krystalle, die aber wenigstens zwei verschiedenen Körpern angehören. Es scheinen ebenfalls Bromide zu sein, sie stehen aber nicht mehr in dem einfachen Zusammenhange mit der Bibarbitursäure wie die bei-

den eben beschriebenen, da mit Jodwasserstoff verschiedene Producte entstehen. Ich habe diese Krystalle nicht weiter untersucht wegen der Umständlichkeit und Kostbarkeit der Darstellung, die nicht gering erscheinen kann, wenn man die aufserordentlich lange Reihe aufeinanderfolgender Operationen bedenkt, welche von der Harnsäure bis zu diesen Bromiden führt. Aus demselben Grunde sehe ich mich auch verhindert, das Studium der Barbitursäure weiter fortzusetzen, obgleich dasselbe noch viele interessante Resultate zu versprechen scheint.

§ II. Parabangruppe.

Tribromacetylharnstoff $N_2C_8O_2H_3Br_3$.

Läfst man eine warm gesättigte und erkaltete Lösung von Bibrombarbitursäure mit Brom stehen, so bilden sich nach etwa 12 stündiger Ruhe unter langsamer Entwickelung von Kohlensäure oft zolllange, farblose, prismatische Nadeln; schüttelt man dagegen die Flüssigkeit, so entsteht die Substanz schneller, scheidet sich dann aber in feineren und kürzeren Nadeln ab. Ist ein Ueberschufs von Brom vorhanden, so besitzen die Krystalle eine rothe Farbe, ähnlich wie die des sauren chromsauren Kali's; es rührt diefs von einer Verbindung der Substanz mit Brom her, die übrigens so locker ist, dafs die rothen Krystalle im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt sehr bald weifs werden und alles Brom verlieren. Trocken halten sie dasselbe dagegen lange zurück. Es ist diefs offenbar eine ähnliche Erscheinung wie die kürzlich von Berend beschriebene Addition von Brom zu den Trisulfokohlensäureäthern. Chlor wirkt ganz ähnlich wie Brom und giebt nicht ein Chlor-, sondern ein Bromproduct. Leitet man dasselbe in eine Lösung von Bibrombarbitursäure, so scheiden sich voluminöse feine Nadeln von Tribromacetylharnstoff ab,

die kein Chlor enthalten. Ueberhaupt ist das Verhalten des Broms zu den Körpern dieser Gruppe sehr viel glatter wie das des Chlors. Zur Analyse wurde die mit Brom dargestellte Substanz aus Alkohol umkrystallisirt und gab folgende Zahlen :

I. 0,5820 Grm. gaben 0,2118 CO_2 und 0,0500 H_2O.

II. 0,6374 Grm. gaben 0,2515 CO_2 und 0,0610 H_2O.

III. 0,6463 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht 0,8432 Platinsalmiak.

IV. 0,5090 Grm. gaben 0,6646 Platinsalmiak.

V. 0,5891 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,9836 Bromsilber.

Die Formel $N_2C_3O_2H_3Br_3$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.
C_3	10,6	10,8	10,76	—	—	—
H_3	0,9	1,04	1,06	—	—	—
N_2	8,26	—	—	8,17	8,17	—
Br_3	70,8	—	—	—	—	71,06
O_2	—	—	—	—	—	—

Die Entstehung des Tribromacetylharnstoffes aus der Bibrombarbitursäure findet nach folgender Gleichung statt :

$$\underset{\text{Bibrombarbitursäure}}{N_2C_4O_3H_2Br_2} + H_2O + Br_2 = \underset{\text{Tribromacetylharnstoff}}{N_2C_3O_2H_3Br_3} + CO_2 + HBr$$

und ist so zu erklären, dafs die Gruppe der Malonsäure in der Barbitursäure ebenso in Kohlensäure und Essigsäure zerfällt, wie dieses die freie Malonsäure beim Erhitzen thut :

$$\underset{\text{Malonsäure}}{\left.\begin{matrix}C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2OH_3\\H\end{matrix}\right\}O} + CO_2$$

$$\underset{\text{Malonylharnstoff}}{N_2\begin{matrix}CO\\C_3O_2H_2\\H_2\end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Acetylharnstoff.}}{N_2\begin{matrix}CO\\C_2OH_3\\H_3\end{matrix}} + CO_2$$

In unserem Falle, wo nicht Malonyl- sondern Bibrommalonylharnstoff angewendet ist, wirkt dann noch ein Molecul Brom ein, so dafs Tribromacetylharnstoff entsteht :

$$N_2\begin{matrix}CO\\C_3O_2Br_2\\H_2\end{matrix} + H_2O + Br_2 = N_2\begin{matrix}CO\\C_2OBr_3\\H_3\end{matrix} + CO_2 + HBr.$$

In ähnlicher Weise bildet sich diese Substanz in der ersten Periode der Einwirkung von Alkalien auf Bibrombarbitursäure. Versetzt man nämlich eine Lösung der letzteren mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge Barytwasser, so entstehen Warzen von brombarbitursaurem Baryt und Blätter von Tribromacetylharnstoff (siehe unter Brombarbitursäure). Es treten hierbei zwei Molecüle Bibrombarbitursäure in die Reaction ein; man kann diese des leichteren Verständnisses halber in zwei Theile zerlegen. Zuerst wirkt ein At. Bibromsäure auf ein At. Wasser und giebt Monobromsäure und HBrO :

$$N_2C_4O_3H_2Br_2 + H_2O = N_2C_4O_3H_3Br + HBrO,$$

welches dann mit einem zweiten At. Bibromsäure Kohlensäure und Tribromacetylharnstoff giebt :

$$N_2C_4O_3H_2Br_2 + HBrO = N_2C_3O_2H_3Br_3 + CO_2.$$

Der Tribromacetylharnstoff krystallisirt in Nadeln und wurde nur nach der zuletzt beschriebenen Methode in Blättern erhalten. Er ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem etwas leichter löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in Nadeln. Beim Kochen damit zersetzt er sich unter Bildung von Bromoform und Entwicklung eines stechenden Geruches, der von einer theilweisen Verflüchtigung der Substanz herrührt. Ebenso reizt auch der Staub derselben die Schleimhäute der Nase und des Auges sehr heftig. In heifsem Alkohol löst sie sich leicht und krystallisirt beim Erkalten in sehr schönen, sternförmig vereinigten, glänzenden Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 148° ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 123° krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erwärmen geht ein krystallinisch erstarrendes Oel über, das vermuthlich Tribromacetamid ist, und es bleiben Krystalle zurück, welche sich wie Cyanursäure verhalten. Es ist diefs durchaus dem Zerfallen des Acetylharnstoffes in Acetamid und Cyanursäure entsprechend :

$$N_2\begin{matrix}CO\\C_2Br_3O\\H_3\end{matrix} = N\begin{matrix}C_2Br_3O\\H_3\end{matrix} + N\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}$$

$$N_2\begin{matrix}CO\\C_2H_3O\\H_3\end{matrix} = N\begin{matrix}C_2H_3O\\H_3\end{matrix} + N\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}.$$

Schwefelwasserstoff zersetzt die Substanz nicht. In Schwefelammonium eingetragen findet heftige Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter Erwärmung statt, es entsteht viel Schwefel, Bromammonium und eine Substanz, die nicht näher untersucht wurde. — Jodwasserstoff greift den Tribromacetylharnstoff nur wenig an und giebt eine dem Bromgehalte bei weitem nicht entsprechende Menge Jod. Was dabei entsteht wurde nicht weiter verfolgt. — Besonderes Interesse verdient die Einwirkung der Alkalien. Erwärmt man nämlich die Substanz mit Alkalien oder den essigsauren Salzen derselben, so zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform :

$$N_2C_3O_2Br_3H_3 + H_2O = N_2COH_4 + CO_2 + CHBr_3.$$

Dieser Zersetzung geht übrigens die Bildung eines wenig beständigen Salzes voraus, welches beim Erhitzen in die eben genannten einfachen Bestandtheile zerfällt. So löst sich z. B. die Substanz mit Leichtigkeit in Barytwasser und wird bei sofortigem Zusatz einer Säure unverändert in Nadeln gefällt. Läfst man die Lösung indessen einige Zeit stehen, so wird sie nicht mehr gefällt und giebt dann beim Verdunsten im Vacuum eine durchsichtige amorphe Masse, die an der Luft unter Wasseraufnahme krystallinisch wird. Dieses Barytsalz löst sich sehr leicht in Wasser und auch in absolutem Alkohol, aus dem es beim Verdunsten an der Luft als krystallinische, aus ziemlich starken Nadeln bestehende Masse erhalten wird. Diese Nadeln enthalten Krystallwasser, welches unter dem Exsiccator fortgeht. Das Salz ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur wenig beständig und riecht immer

nach Bromoform; man kann daher auf die Analyse nicht viel Gewicht legen.

0,5208 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,1580 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht 18,6 pC., während ein Salz durch Addition von Barythydrat zu Tribromacetylharnstoff von der Zusammensetzung $N_2C_3O_2H_3Br_3 + BaHO$ 16,1 pC. Baryum verlangt. Dafs keine tiefere Zersetzung stattgefunden, erkennt man leicht an der Bildung von Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform beim Erhitzen mit Wasser; das Salz mufs also diese Elemente noch enthalten.

Versetzt man die Lösung des Barytsalzes vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die freie Säure, welche beim Erhitzen dieselben Producte liefert, wie das Barytsalz und demnach wahrscheinlich die Zusammensetzung

$$N_2C_3O_2H_3Br_3 + H_2O$$

besitzt. Mit Ammoniak neutralisirt giebt die Säure das Ammoniaksalz, welches beim Erhitzen ebenfalls nur Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform liefert. Die Bildung dieser drei Substanzen bei der Einwirkung von Alkalien auf Tribromacetylharnstoff stimmt ganz mit der Zersetzung der Trichloressigsäure unter diesen Verhältnissen überein. Diese Säure zerlegt sich nämlich beim Erwärmen mit Alkalien in Kohlensäure und Chloroform :

$$\begin{matrix}C_2Cl_3O \\ H\end{matrix}O = CO_2 + CHCl_3.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet das Tribromacetyl im Harnstoff :

$$N_2\begin{matrix}CO \\ CO \\ H_3\end{matrix}HO\,CBr_3H = N_2\begin{matrix}CO \\ CO_2H \\ H_3\end{matrix} + CBr_3H,$$

indem CBr_3 sich mit dem einen At. Wasserstoff des Wassers vereinigt, während die Gruppe $N_2\begin{matrix}CO \\ CO_2H \\ H_3\end{matrix}$ in $CO_2 + N_2\begin{matrix}CO \\ H_4\end{matrix}$ zerfällt. Dafs diese Reaction wirklich so von Statten geht,

beweist das Verhalten des Tribromacetylharnstoffes zu Ammoniak. Diese Substanz löst sich nämlich mit Leichtigkeit darin auf und trübt sich nach einigem Stehen, oder beim Kochen sogleich, durch Abscheidung von Bromoform. Die Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen lange Nadeln eines neuen Körpers, der die Zusammensetzung und fast alle Eigenschaften des Biurets besitzt, aber doch davon verschieden ist.

Isobiuret $N_3C_2O_2H_5$.

Das Isobiuret krystallisirt in langen Nadeln, welche den eigenthümlichen Glanz des Harnstoffs besitzen. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten auch bei kleinen Mengen in langen Nadeln aus. Die Substanz enthält zwei At. Krystallwasser, wie das Biuret, die schon unter dem Exsiccator zum Theil weggehen.

1,3426 Grm. verloren bei 110° 0,1475 aq.

Die Formel $N_3C_2O_2H_5 + 2$ aq. verlangt :

	Berechnet	Gefunden
2 aq.	14,9	11,0.

Getrocknet gab sie folgende Zahlen :

I. 0,3531 Grm. gaben 0,3032 CO_2 und 0,1615 H_2O.

II. 0,2850 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht 1,8350 Platinsalmiak.

Die Formel $N_3C_2O_2H_5$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.
C_2	23,3	23,4	—
H_5	4,85	5,08	—
N_3	40,77	—	40,3
O_2	—	—	—

Das Isobiuret unterscheidet sich von dem Biuret aus Harnstoff nur durch seine Krystallform *) und den Schmelz-

*) Hierbei will ich bemerken, dafs nach der Wiedemann'schen Vorschrift bereitetes Biuret nicht wie angegeben in Warzen, sondern in glänzenden, undeutlich ausgebildeten zusammengewachsenen Krystallen erhalten wurde. Nur eine geringe aus der Mutterlauge erhaltene Menge zeigte die angegebene Form.

punkt. Es schmilzt nämlich bei 185°, während Biuret bei 177° schmilzt und zerfällt dann wie letzteres in Ammoniak und Cyanursäure. Sonst sind beide Körper nicht zu unterscheiden. Ihre Lösungen werden weder durch Bleiessig, noch durch salpetersaures Silber gefällt. Auf vorsichtigen Zusatz von wenig Ammoniak giebt letzteres Reagens einen Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure sehr leicht löslich ist. Die rothe Färbung, welche Kupfervitriol und Kali mit Biuret hervorbringen, zeigt Isobiuret in derselben Weise. Man mufs übrigens bei dieser Reaction nur sehr wenig Kupfervitriollösung anwenden, weil die rothe Farbe bei weiterem Zusatz durch alle Nüancen hindurch in ein reines Blau übergeht. Beim Erhitzen setzt die rothe Lösung ein braunes Pulver ab.

Die Entstehung des Isobiurets aus Tribromacetylharnstoff und Ammoniak findet offenbar nach folgender Gleichung statt:

$$N_2\begin{matrix}CO\\CONH_2\\H_3\end{matrix}CBr_3H = N_2\begin{matrix}CO\\CO(NH_2)\\H_3\end{matrix} + CBr_3H$$

und entspricht durchaus der Einwirkung des Wassers auf die Harnstoffverbindung, die wir weiter oben betrachtet haben:

$$N_2\begin{matrix}CO\\CO\\H_3\end{matrix}HO\ CBr_3\ H.$$

Letztere Reaction läuft übrigens bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak immer neben der Bildung von Isobiuret her, so dafs in der Mutterlauge sich auch Harnstoff befindet. — Was die Constitution des Isobiurets betrifft, so hat dasselbe nach der Entstehung die Formel eines Amidoformylharnstoffes. Es ist indessen schwierig, den Grund einer Verschiedenheit von dem gewöhnlichen Biuret einzusehen *),

---

*) Vielleicht wird die von Poensgen (diese Annalen CXXVIII, 339) entdeckte Dicyansäure diese Frage aufklären, indem das

da man sich nach den gebräuchlichen Ansichten nicht recht vorstellen kann, dafs 3 Ammoniak durch 2 Kohlenoxyd anders als auf eine einzige Weise zusammengehalten werden können, d. h. dafs folgende Formeln identisch sind :

$$\begin{matrix} CO \\ N_3CO \\ H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO \\ N_2CO(NH_2). \\ H_3 \end{matrix}$$

Eine ähnliche Isomerie zeigt übrigens auch die Cyanilsäure, von der Liebig gezeigt hat, dafs sie denselben Krystallwassergehalt und dieselben Eigenschaften besitzt wie dis Cyanursäure, in die sie auch durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure übergeführt werden kann.

Triäthylamin wirkt auch zersetzend auf Tribromacetylharnstoff bei Gegenwart von Wasser, giebt aber kein äthylirtes Biuret, sondern nur Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform, indem es selbst unverändert bleibt.

Die Zersetzungen des Tribromacetylharnstoffes lassen, wie man sieht, keinen Zweifel über die Constitution desselben. Indessen versuchte ich doch auch durch Synthese dieselbe zu bestätigen und habe zunächst den Bromacetylharnstoff dargestellt.

Bromacetylharnstoff $N_2 \begin{matrix} CO \\ C_2H_2BrO. \\ H_3 \end{matrix}$

Die Darstellung dieser Substanz gelingt auf dieselbe Weise wie die des Acetylharnstoffes. Man giefst 5 Theile gebromtes Acetylbromür in einen Stehkolben, so dafs der Boden nur eben davon bedeckt ist, und fügt 3 Theile Harnstoff hinzu. Nach einigen Augenblicken fängt der Harnstoff an zu schmelzen und es tritt eine starke Erwärmung ein,

---

Biuret die Formel des dicyansauren Ammoniaks besitzt. Erleidet das dicyansaure Ammoniak vielleicht eine ähnliche Veränderung wie das cyansaure, und giebt es dann Biuret oder Isobiuret?

die man durch Eintauchen in kaltes Wasser mäfsigen mufs. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man dann den Kolben noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade und löst die erhaltene halbfeste Masse in siedendem verdünntem Weingeist. Beim Erkalten scheidet sich der Bromacetylharnstoff in schönen nadelförmigen Krystallen aus, die zur Analyse noch zweimal umkrystallisirt wurden.

I. 0,2868 Grm. gaben 0,2117 CO_2 und 0,0792 H_2O.

II. 0,5515 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,5758 AgBr.

Die Formel $N_2C_3O_2H_5Br$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.
C_3	19,9	20,1	—
H_5	2,8	3,1	—
Br	44,2	—	44,4
N_2	—	—	—
O_2	—	—	—

Der Bromacetylharnstoff krystallisirt in Nadeln, welche dem Tribromacetylharnstoff ähnlich sehen, und wirkt wie dieser sehr reizend auf die Schleimhäute. In kaltem Wasser ist er schwer, in heifsem leichter löslich, zersetzt sich aber dabei und kann nicht wohl daraus umkrystallisirt werden. Von verdünnten Säuren wird er leichter gelöst wie von Wasser, Alkalien zersetzen ihn. Seine Bildung findet nach folgender Gleichung statt :

$$2N_2COH_4 + C_2H_2BrO . Br = N_2C_3O_2H_5Br + N_2COH_4, HBr.$$

Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff.

Ammoniak führt die Acetylgruppe des Bromacetylharnstoffs in die Glycolylgruppe über, indem es entweder Bromwasserstoff entzieht, oder Br durch HO ersetzt :

$$N_2 \begin{matrix} CO \\ C_2H_2BrO \\ H_3 \end{matrix} = N_2 \begin{matrix} CO \\ C_2H_2O \\ H_2 \end{matrix} + HBr$$

Glycolylharnstoff = Hydantoïn.

$$\overset{\text{CO}}{\underset{\text{H}_2}{\text{N}_2}}\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO} + \text{H}_2\text{O} = \overset{\text{CO}}{\underset{\text{H}_2}{\text{N}_2}}\text{C}_2\text{H}_2(\text{HO})\text{O} + \text{HBr}$$

Oxyacetylharnstoff
= Hydantoïnsäure.

Glycolylharnstoff (*Hydantoïn*) $\overset{\text{CO}}{\underset{\text{H}_2}{\text{N}_2}}\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$.

Man erhält den Glycolylharnstoff am Besten durch mehrstündiges Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit überschüssigem Ammoniakalkohol in einem verschlossenen Gefäfs im Wasserbade. Ist alles gelöst, dampft man die gelbliche Flüssigkeit ein und entfernt aus dem Rückstande das gebildete Bromammonium durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, kocht die gelb gefärbten Krystalle von Glycolylharnstoff mit Wasser und Bleioxydhydrat bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden, entfernt das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft bis zur Bildung von Krystallen ein. Beim Erkalten erhält man vollständig farblose, zusammengewachsene spiefsförmige Krystalle von Glycolylharnstoff. Diese Substanz ist identisch mit dem Hydantoïn, welches ich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Allantoïn (diese Ann. CXVII, 178) und auf Alloxansäure (diese Ann. CXIX, 126) dargestellt habe. Zur Darstellung des Glycolylharnstoffes aus Allantoïn erwärmt man dasselbe mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade, verdünnt nach beendigter Einwirkung mit Wasser, zersetzt das gebildete Jod mit Schwefelwasserstoff, entfernt die Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Blei und dampft im Wasserbade bis zur Syrupdicke ein. Nach einigem Stehen krystallisirt das Hydantoïn in warzenförmig gruppirten Krystallen aus, die man von der syrupartigen, aus Harnstoff und einer unkrystallisirbaren Säure (wahrscheinlich Allantursäure) bestehenden Mutterlauge abprefst und nach der eben

beschriebenen Methode durch Behandeln mit Bleioxydhydrat reinigt. Die Reaction findet folgendermafsen statt :

$$\underset{\text{Allantoïn}}{N_4C_4O_3H_6} + 2\,HJ = \underset{\text{Harnstoff}}{N_2COH_4} + \underset{\text{Glycolylharnstoff.}}{N_2C_3O_2H_4} + J_2$$

Zur Bereitung dieser Substanz aus Alloxansäure erwärmt man diese ebenfalls mit einem Ueberschufs concentrirter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade, bis die dabei eintretende Kohlensäureentwickelung aufhört. Die viel freies Jod enthaltende Flüssigkeit wird ebenso behandelt wie angegeben, und liefert nach dem Eindampfen neben einer geringen Menge einer syrupartigen Säure viel gelbgefärbten Glycolylharnstoff, der durch Behandeln mit Bleioxydhydrat vollständig farblos erhalten werden kann. Der Vorgang hierbei ist folgender :

$$\underset{\text{Alloxansäure}}{N_2C_4O_5H_4} + 2\,HJ = \underset{\text{Glycolylharnstoff.}}{N_2C_3O_2H_4} + CO_2 + H_2O + J_2$$

Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,3749 Grm. aus Allantoïn nicht mit Bleioxydhydrat gereinigt gaben 0,4902 CO_2 und 0,1414 H_2O.

II. 0,3121 Grm. derselben Substanz gaben 1,3930 Platinsalmiak.

III. 0,4306 Grm. aus Alloxansäure nicht mit Bleioxydhydrat gereinigt gaben 0,5760 CO_2 und 0,1619 H_2O.

IV. 0,3432 Grm. derselben Substanz gaben 1,5172 Platinsalmiak.

V. 0,4584 Grm. aus Bromacetylharnstoff erhalten und ganz farblos gaben 0,6104 CO_2 und 0,1735 H_2O.

Die Formel $N_2C_3O_2H_4$ verlangt :

	Berechnet	I.	III.	V.	II.	IV.
C_3	36	35,6	36,5	36,3	—	—
H_4	4	4,2	4,2	4,2	—	—
N_2	28	—	—	—	27,9	28,0
O_2	—	—	—	—	—	—

Das Hydantoïn krystallisirt in farblosen, undeutlich ausgebildeten Krystallen, die kein Wasser enthalten und in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem leicht löslich sind. Es schmeckt schwach süfs, wirkt nicht auf Lackmuspapier und ist ein indifferenter Körper. Es schmilzt bei ungefähr 206°

zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 157° krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter Entwickelung dicker, nach Blausäure riechender Dämpfe, bleibt dabei aber geschmolzen und krystallisirt immer wieder beim Erkalten bis beinahe alles verflüchtigt ist. Mit Bleiessig giebt sie keinen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen schwachen, der auf Ammoniakzusatz zunimmt und in diesem sowie in Salpetersäure löslich ist. Dieser Niederschlag ist Hydantoïnsilber, bildet nach dem Trocknen ein weifses Pulver und enthält 47,6 pC. Ag. Die Formel $N_2C_3O_2H_3Ag + H_2O$ verlangt 48 pC. Salzsäure scheidet das Hydantoïn aus dieser Verbindung unverändert ab. Salzsäure sowie verdünnte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf das Hydantoïn, concentrirte zersetzt es dagegen unter Bildung von rothen Dämpfen und einer syrupartigen Säure, welche nicht näher untersucht, aber vielleicht Allantursäure $N_2C_3O_3H_4$ ist. Ammoniak ist ohne Einflufs darauf, wie auch aus der Darstellung hervorgeht; Barytwasser verwandelt es dagegen beim Kochen in Hydantoïnsäure.

Hydantoïnsäure $N_2C_3O_3H_6$.

Beim Kochen mit Barytwasser nimmt das Hydantoïn Wasser auf und giebt das Barytsalz dieser Säure :

$$\underset{\text{Hydantoïn}}{N_2C_3O_2H_4} + H_2O = \underset{\text{Hydantoïnsäure.}}{N_2C_3O_3H_6}$$

Dieses Salz ist in Wasser aufserordentlich leicht löslich und wird aus der concentrirten Lösung von Alkohol in weifsen zusammenballenden Flocken gefällt, die an der Luft sehr schnell zerfliefsen, im Exsiccator dagegen zu einer weifsen bröckeligen Masse eintrocknen. Aus einer verdünnten Lösung wird das Salz in Oeltropfen gefällt, welche nach dem Trocknen eine durchsichtige, spröde, gummiartige Masse bilden. Wenn das Salz unter dem Exsiccator getrocknet ist, schmilzt

es nicht mehr beim Erhitzen im Wasserbade und bei etwas höherer Temperatur. Bei 110° getrocknet erlitt es einen Wasserverlust von 7,2 pC. und das so getrocknete Salz gab 36,1 pC. Baryum. Die Formel $N_2C_3O_3H_5Ba + 2$ aq. verlangt 8,8 pC. Es war also nicht alles Wasser entwichen. Berechnet man den gefundenen Baryumgehalt auf 8,8 pC. aq., so erhält man :

	Berechnet	Gefunden
Ba	36,9	36,8.

Jeder Zweifel über die Constitution dieser Säure wird übrigens durch die Bildung derselben aus Bromacetylharnstoff gehoben.

Behandelt man diesen letzteren Körper nämlich mit wässerigem Ammoniak in der Wärme, so entsteht nur wenig Glycolylharnstoff, dagegen viel von einer syrupartigen Säure, die durchaus alle Eigenschaften der Hydantoïnsäure besitzt. Die Reaction findet offenbar wie schon oben angegeben nach folgender Gleichung statt :

$$N_2 \overset{CO}{\underset{H_3}{C_2H_2O}}\,HO\,BrH = N_2 \overset{CO}{\underset{H_3}{C_2H_2(HO)O}} + HBr.$$

Man kann die entstandene Substanz als Oxyacetylharnstoff betrachten oder auch als abgeleitet von $2\,NH_3 + H_2O$ unter Eintritt von CO und Glycolyl :

$$\left.\begin{matrix} N_2 \\ O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} CO \\ H_3{}'' \\ C_2H_2O \\ H \end{matrix}$$

d. h. Harnstoff + Wasser, die durch Glycolyl zusammengehalten werden.

§ III. Theoretisches.

Von den beiden grofsen Gruppen der Harnsäurederivate ist die Parabangruppe einfacher als die Alloxangruppe, weil ihre Verbindungen ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten.

Wir wollen daher unsere Betrachtungen mit der Parabansäure beginnen.

Die Parabansäure ist nach den Untersuchungen von Liebig und Wöhler als ein substituirter Harnstoff, als Oxalylharnstoff anzusehen. Vom Hydantoïn habe ich im Vorigen gezeigt, dafs es eben so aus Acetylharnstoff entsteht, wie die Glycolsäure aus Essigsäure, also nichts anderes ist als Glycolylharnstoff. Der Tribromacetylharnstoff ist endlich ein einfaches Substitutionsproduct des Acetylharnstoffes. Wir haben es hier also mit substituirten Harnstoffen der Oxal-Essigsäurereihe zu thun und müssen deshalb zunächst einen Blick auf dieselbe werfen. Man kann die dahin gehörigen Säuren bekanntlich von den Substitutionsproducten der Essigsäure ableiten und bekommt so zwei correspondirende Reihen :

$\left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right\}O$	Essigsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO \\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2O \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$	Glycolsäure
$\left.\begin{matrix}C_2HBr_2O \\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2HO \\ H\end{matrix}\right\}O_2$	Glyoxylsäure
$\left.\begin{matrix}C_2Br_3O \\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$	Oxalsäure.

Die Säuren entstehen nicht alle auf gleiche Weise aus den gebromten Essigsäuren, indem theils Br durch HO ersetzt wird, theils HBr austritt oder Br_2 durch O vertreten wird. Diese Unregelmäfsigkeiten sind aber nur scheinbar und beruhen auf einem gleichzeitigen Wasseraustritt, so dafs man die Säuren doch als eine aufeinanderfolgende Reihe von HO-Substitutionsproducten der Essigsäure betrachten kann, wie folgende Tabelle zeigt :

$C_2H_4O_2$	=	$C_2H_4O_2$	Essigsäure
$C_2H_3(HO)O_2$	=	$C_2H_4O_3$	Glycolsäure
$C_2H_2(HO)_2O_2$	=	$C_2H_2O_3 + H_2O$	Glyoxylsäure
$C_2H(HO)_3O_2$	=	$C_2H_2O_4 + H_2O$	Oxalsäure.

Diese Substanzen sind alle ausführlich untersucht bis auf die Glyoxylsäure, von der man noch zu wenig Derivate kennt, um sich ein bestimmtes Bild von ihrer Natur zu machen. Da sie eine einbasische Säure ist, so kann man sie mit einem ein- oder einem dreiatomigen Radical in folgender Weise formuliren :

$$\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{O}_2H \\ H\end{matrix}O \qquad\qquad \begin{matrix}C_2\overset{\prime\prime\prime}{O}H \\ H\end{matrix}O_2.$$

Es existirt nun unter den Körpern der Parabangruppe eine Substanz von der Zusammensetzung des Glyoxylharnstoffes, die Allantursäure. Diese Harnstoffverbindung ist ebenso wie die Säure noch nicht hinreichend untersucht, um sich mit völliger Bestimmtheit über ihre Constitution aussprechen zu können; indessen liegen doch Thatsachen genug vor, welche ihr einen Platz zwischen dem Oxalyl- und Glycolylharnstoff anweisen. So erhält man durch Reduction mittelst Jodwasserstoff aus dem Allantoïn (der Harnstoffverbindung der Allantursäure) Glycolylharnstoff, und andererseits giebt das Allantoïn beim Kochen mit Alkalien Oxalsäure und Hydantoïnsäure. Kocht man nämlich Allantoïn mit überschüssigem Barytwasser bis kein Ammoniak mehr entweicht, so erhält man einen Niederschlag von oxalsaurem und kohlensaurem Baryt, und es bleibt ein unkrystallisirbares, sehr leicht lösliches Barytsalz in der Mutterlauge, welches durch Alkohol aus der concentrirten Lösung in Flocken, aus der verdünnten in Oeltropfen gefällt wird. Dieses Salz ist nichts Anderes als hydantoïnsaurer Baryt, und es findet die Zersetzung des Allantoïns nach folgender Gleichung statt :

$$\underset{\text{Allantoïn}}{2\,N_4C_4O_3H_6} + 7\,H_2O = \underset{\text{Hydantoïnsäure.}}{N_2C_3O_3H_6} + 6\,NH_3 + C_2O_4H_2 + 3\,CO_2.$$

Die Reaction findet in zwei Absätzen statt, indem zuerst das Allantoïn in Harnstoff und Allantursäure zerfällt, und dann 2 At. Allantursäure einerseits Oxalylharnstoff, andererseits

Hydantoïnsäure geben. Der Oxalylharnstoff zerfällt unter den vorhandenen Bedingungen sogleich in Oxalsäure und Harnstoff, die Hydantoïnsäure dagegen wird beim Kochen mit Barytwasser nicht zersetzt. Es löst sich danach obige Gleichung in folgende auf :

$$\underset{\text{Allantoïn}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2O = \underset{\text{Allantursäure}}{N_2C_3O_3H_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{N_2COH_4}$$

$$\underset{\text{Allantursäure}}{2\,N_2C_3O_3H_4} = \underset{\text{Parabansäure}}{N_2C_3O_3H_2} + \underset{\text{Hydantoïnsäure}}{N_2C_3O_3H_6}$$

$$\underset{\text{Parabansäure}}{N_2C_3O_3H_2} + 2\,H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{N_2COH_4} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2O_4H_2}$$

$$N_2COH_4 + H_2O = 2\,NH_3 + CO_2.$$

Man sieht, die Zersetzung der Allantursäure stimmt durchaus mit dem Verhalten der Glyoxylsäure überein, welche beim Kochen mit Kalk Glycolsäure und Oxalsäure liefert :

$$\underset{\text{Glyoxylsäure}}{2\,C_2H_2O_3} + H_2O = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4O_3} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4}$$

und die Entstehung der Hydantoïnsäure entspricht durchaus der Bildung von Hydantoïn beim Behandeln von Allantoïn mit Jodwasserstoff, indem in unserem Falle die Neigung, Oxalsäure zu bilden, die Wirkung dieses Reductionsmittels ersetzt.

Betrachtet man hiernach die Allantursäure als Glyoxylharnstoff, so bleibt noch übrig zu erörtern, welche Formel der Glyoxylsäure benutzt werden mufs. Wählt man die Formel $\left.{(C_2\overset{\prime}{O}_2H) \atop H}\right\}O$, so stellt sich die Allantursäure als ein einfach substituirter Harnstoff $N_2\begin{cases}CO\\ C_2\overset{\prime}{O}_2H\\ H_3\end{cases}$ dar, bei Anwendung der Formel $\left.{(C_2\overset{\prime\prime\prime}{O}H) \atop H}\right\}O_3$ dagegen als eine complicirtere, aus Harnstoff und Wasser bestehende Verbindung :

$$\left.\begin{matrix}N_2\begin{cases}CO\\ H_3\end{cases}\\ O\begin{cases}(C_2\overset{\prime\prime\prime}{O}H)\\ H\end{cases}\end{matrix}\right. .$$

Ich möchte mich aus verschiedenen Gründen für die letztere Ansicht entscheiden. Zunächst zeigt die Allantursäure gar keine Aehnlichkeit mit den einfach substituirten Harnstoffen : der Parabansäure, dem Hydantoïn und dem Acetylharnstoff, sie ist dagegen der Hydantoïnsäure zum Verwechseln ähnlich. Die Hydantoïnsäure hat nun aber gerade die Zusammensetzung Harnstoff + Wasser, zusammengehalten durch Glycolyl : $\begin{array}{l} N_2\,CO \\ \quad H_3 \\ H\;C_2H_2O \\ \quad O \end{array}$.

Ferner kennt man mehrere Verbindungen der Allantursäure : das Allantoïn, die Leucotur- und Allitursäure, mit deren Bildung immer Wasseraustritt verbunden ist. Allantoïn ist z. B. folgendermafsen zusammengesetzt :

$$\underset{\text{Allantursäure}}{\begin{array}{l} N_2\,CO \\ \quad H_2 \\ O\;C_2HO \\ \quad H \end{array}} + \underset{\text{Harnstoff}}{N_2\begin{array}{l} CO \\ H_4 \end{array}} = \underset{\text{Allantoïn}}{N_4\begin{array}{l} (CO)_2 \\ C_2HO \\ H_5 \end{array}} + H_2O$$

und ebenso Leucotur- und Allitursäure :

$$\underset{\text{Allantursäure}}{\begin{array}{l} N_2\,CO \\ \quad H_2 \\ O\;C_2HO \\ \quad H \end{array}} + \underset{\text{Parabansäure}}{N_2\begin{array}{l} CO \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{array}} = \underset{\text{Leucotursäure}}{N_4\begin{array}{l} (CO)_2 \\ C_2O_2 \\ C_2OH \\ H_3 \end{array}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Allantursäure}}{\begin{array}{l} N_2\,CO \\ \quad H_2 \\ O\;C_2HO \\ \quad H \end{array}} + \underset{\text{Hydantoïn}}{N_2\begin{array}{l} CO \\ C_2H_2O \\ H_2 \end{array}} = \underset{\text{Allitursäure.}}{N_4\begin{array}{l} (CO)_2 \\ C_2H_2O \\ C_2HO \\ H_3 \end{array}} + H_2O$$

Wenn diese Formeln auch noch nicht mit Bestimmtheit als richtig nachgewiesen sind, so haben sie doch wegen ihrer Uebereinstimmung mit entsprechenden Verhältnissen in der Alloxangruppe viel für sich und machen die Annahme eines Wasserrestes in der Allantursäure in hohem Grade plausibel. Es gehört dann die Allantursäure in dieselbe Klasse

von Körpern wie die Oxalur- und Hydantoïnsäure, die beide vom Typus Harnstoff + Wasser abgeleitet werden können :

Typus		
$N_2\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}$	$N_2\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}$	$N_2\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}$
$O\begin{matrix}\overset{''}{R}\\H\end{matrix}$	$O\begin{matrix}\overset{''}{C_2O_2}\\H\end{matrix}$	$O\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_2O}\\H\end{matrix}$
	Oxalursäure	Hydantoïnsäure.

Da solche Verbindungen in der Harnsäuregruppe noch häufig vorkommen, schlage ich dafür den Namen Uraminsäuren vor; es würde danach die Oxalursäure Oxaluraminund die Hydantoïnsäure Glycolyluraminsäure zu nennen sein.

Als einfachste Uraminsäure ist vielleicht die Allophansäure zu betrachten, indem das allophansaure Aethyl die Zusammensetzung des carburaminsauren Aethyls besitzt :

$$N_2\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}\qquad O\begin{matrix}CO\\C_2H_5.\end{matrix}$$

Ebenso wie Wasser kann übrigens auch Ammoniak durch ein mehratomiges Radical an den Harnstoff gebunden werden. Solche Körper sind das Oxaluramid und das Isobiuret :

Typus		
$N_2\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}$	$N_2\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}$	$N_2\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}$
$N\begin{matrix}\overset{''}{R}\\H_2\end{matrix}$	$N\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}$	$N\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}$
	Oxaluramid	Isobiuret.

Ich werde dieselben Uramide nennen. In der folgenden Uebersicht der Parabangruppe werde ich aufserdem die substituirten Harnstoffe mit dem Namen Ureïde und die von 2 At. Harnstoff abgeleiteten Verbindungen Biureïde nennen.

Parabangruppe.

Ureïde.

$N_2\begin{matrix}CO\\C_2H_3O\\H_3\end{matrix}$	$N_2\begin{matrix}CO\\C_2H_2O\\H_2\end{matrix}$	$N_2\begin{matrix}CO\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}$
Acetylharnstoff	Hydantoïn	Parabansäure.

Biureïde.

$N_4\begin{cases}(CO)_2\\ C_3\overset{'''}{H}O\\ H_5\end{cases}$	$N_4\begin{cases}(CO)_2\\ C_3\overset{'''}{H}O\\ C_2H_2O\\ H_3\end{cases}$	$N_4\begin{cases}(CO)_2\\ C_3\overset{'''}{H}O\\ C_2O_2\\ H_3\end{cases}$
Allantoïn	Allitursäure	Leucotursäure.

Uraminsäuren.

$N_2\begin{cases}CO\\ H_3\end{cases}$ $O\begin{cases}C_2H_2O\\ H\end{cases}$	$N_2\begin{cases}CO\\ H_3\end{cases}$ $O\begin{cases}(C_3\overset{'''}{H}O)\\ H\end{cases}$	$N_2\begin{cases}CO\\ H_3\end{cases}$ $O\begin{cases}C_2O_2\\ H\end{cases}$
Hydantoïnsäure	Allantursäure	Oxalursäure.

Uramide.

$N_2\begin{cases}CO\\ H_3\end{cases}$ $N\begin{cases}C_2O_2\\ H_2\end{cases}$	$N_2\begin{cases}CO\\ H_3\end{cases}$ $N\begin{cases}CO\\ H_2\end{cases}$
Oxaluramid	Isobiuret.

Bei der Betrachtung der *Alloxangruppe* geht man am Besten von der Barbitursäure aus, welche, wie wir oben gesehen haben, beim Kochen mit Kalilauge in Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:

$$\underset{\text{Barbitursäure}}{N_2C_4O_3H_4} + 3\,H_2O = \underset{\text{Malonsäure}}{C_3O_4H_4} + CO_2 + 2\,NH_3,$$

also Malonylharnstoff $N_2\begin{cases}CO\\ C_3H_2O_2\\ H_2\end{cases}$ ist.

Die Barbitursäure giebt bei der Oxydation folgende Reihe von Substanzen:

$N_2C_4O_3H_4$	Barbitursäure
$N_4C_8O_6H_6$	Hydurilsäure
$N_2C_4O_4H_4$	Dialursäure
$N_4C_8O_7H_4$	Alloxantin
$N_2C_4O_4H_2$	Alloxan,

die also auch Harnstoffverbindungen sein und sich von den Oxydationsproducten der Malonsäure ableiten müssen. Von dem Alloxan ist dieses schon von Liebig und Wöhler

nachgewiesen, welche fanden, dafs sich dasselbe beim Kochen mit Baryt oder essigsaurem Blei in Kohlensäure, Ammoniak und Mesoxalsäure spaltet :

$$\underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} + 3\,H_2O = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3O_5H_2} + CO_2 + 2\,NH_3$$

wonach dieser Körper auch schon von Gerhardt als Mesoxalharnstoff betrachtet worden ist : $N_2\begin{cases}CO\\C_3O_3\\H_2\end{cases}$. Da diese Zersetzung lange nicht so glatt ist wie die entsprechende der Barbitursäure, und in der Regel tiefer gehende Spaltung unter Bildung von Oxalsäure stattfindet, so bezweifelten manche Chemiker die Richtigkeit derselben und betrachteten die Constitution des Alloxans als eine offene Frage. Jetzt darf dieselbe als erledigt angesehen werden, da man vom Alloxan durch stufenweise Reduction zum Malonylharnstoff und durch Oxydation von diesem zu jenem gelangen kann. — Die Dialursäure, welche in der Mitte dieser beiden Substanzen steht, verhält sich beim Kochen mit Alkalien ähnlich wie Alloxan und giebt viel Oxalsäure, indem eine tiefere Zersetzung stattfindet. Wäre dieselbe so einfach wie bei der Barbitursäure, so würde man offenbar Tartronsäure, Kohlensäure und Ammoniak erhalten :

$$\underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4} + 3\,H_2O = \underset{\text{Tartronsäure}}{C_3O_5H_4} + CO_2 + 2\,NH_3$$

aber die Tartronsäure scheint unter diesen Umständen wenig beständig zu sein. Die Untersuchung dieser Reaction ist übrigens noch nicht beendigt.

Wir haben es demnach offenbar mit den Harnstoffverbindungen der Malonsäure und ihrer Oxydationsproducte zu thun und wollen defshalb zunächst diese in's Auge fassen. Die Malonsäure und die Tartronsäure sind von Dessaignes durch Oxydation aus der Aepfel- und der Weinsäure, d. h. der Oxy- und der Dioxybernsteinsäure erhalten, und stehen

demnach jedenfalls in derselben Beziehung zu einander wie diese letzteren Säuren. Es mufs dann die Tartronsäure als Oxymalonsäure angesehen werden, wie dieses auch schon von Kolbe in seinem Lehrbuch geschehen ist :

$$\left.\begin{matrix}C_3H_2O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C_3H(HO)O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Malonsäure Tartronsäure.

Die Mesoxalsäure leitet sich endlich von der Tartronsäure durch Oxydation unter Wasseraustritt ab und bildet das letzte Glied einer Reihe, welche der Glycol-Oxalsäurereihe entspricht und CO mehr enthält :

Glycolsäure	$C_2H_4O_3$	$C_3H_4O_4$	Malonsäure
Glyoxylsäure	$C_2H_2O_3$	$C_3H_4O_5$	Tartronsäure
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	$C_3H_2O_5$	Mesoxalsäure.

Diese drei Säuren sind zweibasisch, die Tartronsäure enthält aber noch einen Wasserrest, der alkoholisch zu sein scheint und in die Harnstoffverbindung derselben mit übergeht :

Säuren	Harnstoffverbindungen	
$\left.\begin{matrix}C_3O_2H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\ C_3O_2H_2\\ H_2\end{matrix}\right.$	Malonharnstoff = Barbitursäure
$\left.\begin{matrix}C_3O_2(HO)H\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\ C_3O_2(HO)H\\ H_2\end{matrix}\right.$	Tartronharnstoff = Dialursäure
$\left.\begin{matrix}C_3O_3\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\ C_3O_3\\ H_2\end{matrix}\right.$	Mesoxalharnstoff = Alloxan.

Die Tartronsäure und ihre Harnstoffverbindung können auch so geschrieben werden :

$$\left.\begin{matrix}C_3\overset{\prime\prime\prime}{O_2}H\\ H_3\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \begin{matrix}N_2\\ O\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CO\\ H_2{}^{\prime\prime\prime}\\ C_3O_2H\\ H\end{matrix}\right.$$

man darf dann aber nicht vergessen, dafs das eine At. Wasserstoff anderer Natur ist wie die beiden anderen.

Bei der mangelhaften Kenntnifs dieser drei Säuren weifs man noch nicht, ob es möglich ist, von der einen zur anderen überzugehen, wie es in der Essig-Oxalsäurereihe der Fall

ist. Bei den Harnstoffverbindungen dagegen waren wir im Stande diese Ueberführung vorzunehmen, und zwar durch Vermittelung von Brom, genau wie bei der Entstehung der Glycol- aus der Essigsäure. Wir haben nämlich eine Brom- und eine Bibrombarbitursäure kennen gelernt, von denen sich die Dialursäure und das Alloxan in folgender Weise ableiten:

$$N_2\begin{cases}CO\\C_3H_2O_2\\H_2\end{cases} \qquad N_2\begin{cases}CO\\C_3H_2O_2\\H_2\end{cases} \text{ Barbitursäure}$$

$$N_2\begin{cases}CO\\C_3HBrO_2\\H_2\end{cases} \qquad N_2\begin{cases}CO\\C_3H(HO)O_2\\H_2\end{cases} \text{ Dialursäure}$$

$$N_2\begin{cases}CO\\C_3Br_2O_2\\H_2\end{cases} \qquad N_2\begin{cases}CO\\C_3O_3\\H_2\end{cases} \text{ Alloxan.}$$

Man kann hiernach also die Brombarbitursäure auch als Bromür der Dialursäure, und die Bibrombarbitursäure als Bibromid des Alloxans betrachten, wie dieses schon S. 232 der ersten Abhandlung geschehen ist. Es braucht dabei übrigens nicht die Zusammensetzung des Alloxans um 1 At. Wasser vermehrt zu werden, da bei dem Eintritt von HO an Stelle von Br häufig zugleich ein Wasseraustritt stattfindet; so z. B. bei der Bildung von Oxalsäure aus Tribromessigsäure:

$$\overset{C_2Br_3O_2}{H}O \qquad \overset{C_2(HO)_3O_2}{H}O = \overset{C_2O_2}{H_2}O_2 + H_2O.$$

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich also, dafs wir vom Mesoxalharnstoff durch Reduction zum Malonharnstoff gelangt sind, und es ist wahrscheinlich, dafs man durch weitere Reduction zum Lactyl- und endlich zum Propionylharnstoff kommen würde; indessen verbietet sich die Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung durch die Schwierigkeit, eine gröfsere Menge von Barbitursäure darzustellen. Vielleicht gelingt es dagegen von der anderen Seite der Reihe, von dem Lactylharnstoff aus, durch Oxydation bis zum Malonharnstoff hinaufzusteigen und so der vorliegenden Versuchsreihe entgegenzukommen; eine Aufgabe, die weiter verfolgt werden soll.

Von Uraminsäuren kennt man in dieser Grüppe eigentlich nur die Mesoxaluraminsäure oder Alloxansäure, welche durch Vereinigung von Alloxan und Wasser entsteht :

$$\begin{array}{l} N_2\left\{\begin{array}{l} CO \\ H_3 \end{array}\right. \\ O\left\{\begin{array}{l} C_3O_3 \\ H. \end{array}\right. \end{array}$$

Die Alloxansäure ist zweibasisch und enthält also bei Anwendung dieser Formel 1 At. Metallwasserstoff im Harnstoffe, eine Erscheinung, die wir bei dem Malonylharnstoff und dem Nitromalonylharnstoff (Dilitursäure) u. s. w. schon mehrfach kennen gelernt haben, und die bei der Formulirung der Uraminsäuren besonders berücksichtigt werden mufs. Schreiben wir z. B. die Dialursäure als Tartronuraminsäure :

$$\begin{array}{l} N_2\left\{\begin{array}{l} CO \\ H_2 \end{array}\right. \\ O\left\{\begin{array}{l} \overset{'''}{C_3O_2}H \\ H \end{array}\right. \end{array}$$

so ist der Wasserstoff zu unterst Alkoholwasserstoff aus der Tartronsäure, dagegen wird das eine der oberen Wasserstoffatome eben so leicht durch Metalle ersetzt werden, wie 1 At. Wasserstoff in dem Malonylharnstoff :

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} N_2\left\{\begin{array}{l} CO \\ H \\ K \end{array}\right. \\ O\left\{\begin{array}{l} C_3O_2H \\ H \end{array}\right. \end{array} & N_2\left\{\begin{array}{l} CO \\ C_3O_2H_2 \\ H \\ K \end{array}\right. & \begin{array}{l} N_2\left\{\begin{array}{l} CO \\ H_2 \\ K \end{array}\right. \\ O\left\{\begin{array}{l} C_3O_3 \\ K \end{array}\right. \end{array} \end{array}$$

Dialursaures Kali — Barbitursaures Kali — Neutrales alloxansaures Kali.

Die Mesoxalgruppe in der Alloxansäure verhält sich bei Einwirkung von Jodwasserstoff wie die Tartronsäure beim Erhitzen, sie zerfällt in CO_2 und Glycolyl und giebt also Hydantoïn, wie wir oben gesehen haben :

$$\begin{array}{l} N_2\left\{\begin{array}{l} CO \\ H_3 \end{array}\right. \\ O\left\{\begin{array}{l} C_3O_3 \\ H \end{array}\right. \end{array} + 2\,HJ = N_2\left\{\begin{array}{l} CO \\ C_2H_2O \\ H_2 \end{array}\right. + CO_2 + H_2O.$$

Das Uramil ist das einzige Uramid in dieser Gruppe und zwar das Tartronuramid : $\left.\begin{matrix} N_2 \left\{\begin{matrix} CO \\ H_2 \end{matrix}\right. \\ N \left\{\begin{matrix} C_3\overset{'''}{H}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$

(Um Verwechselungen zu vermeiden will ich das zweiatomige Radical in der Tartronsäure Oxymalonyl nennen, das dreiatomige Tartronyl :

$$\underset{\text{Oxymalonyl}}{(C_3H(\overset{''}{H}O)O_2)} \qquad \underset{\text{Tartronyl.)}}{(C_3\overset{'''}{H}O_2)}$$

Das Uramil entsteht durch Reduction aus den Nitroderivaten der Barbitursäure, der Violur- und der Dilitursäure, so dafs es auch als Amidobarbitursäure betrachtet werden kann :

$$\underset{\text{Violursäure}}{N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3H(NO)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.} \quad \underset{\text{Dilitursäure}}{N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3H(NO_2)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.} \quad \underset{\text{Uramil}}{N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3H(NH_2)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.} \quad \underset{\text{Dialursäure.}}{N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3H(HO)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.}$$

Und es ist diese Bildungsweise des Uramils zugleich der beste Beweis für die Richtigkeit unserer Formel und die Existenz der Gruppe Tartronyl $C_3\overset{'''}{H}O_2$ darin, da die Reaction auf keine andere Weise interpretirt werden kann. **Man sieht hieraus übrigens, wie man auch schon früher vermuthet hatte, dafs das Uramil nicht das Amid der Dialursäure ist, indem nicht das saure HO der Dialursäure durch die Amidogruppe ersetzt ist, sondern das HO im Malonyl, so dafs das Uramil zur Dialursäure in derselben Beziehung steht, wie das Glycocoll zur Glycolsäure. — Bei der Behandlung des Nitrosomalonylharnstoffes (Violursäure) mit schwefligsaurem Ammoniak entsteht thionursaures Ammoniak. Es kann dabei** die Violursäure als ein sauerstoffhaltiges Uramid angesehen werden :

$$\underset{\text{Violursäure}}{N_3\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3HO_2 \\ H_2 \\ O \end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Thionursäure}}{\begin{matrix} N_3\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3HO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right. \\ O\left\{\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}} \quad = \quad \underset{\text{Uramil}}{N_3\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3HO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right.} + SO_3$$

und die Thionursäure als eine Art von Sulfaminsäure von $3\,NH_3 + H_2O$ abgeleitet. Beim Erwärmen zerlegt sich diese Sulfaminsäure wie die Carbaminsäure, es entsteht Uramil und Schwefelsäure.

Von Biureïden kennt man drei : die Pseudoharnsäure, das Alloxantin und die Hydurilsäure, welche sich merkwürdigerweise alle von der Dialursäure ableiten, wie die Biureïde der Parabangruppe von der Allantursäure. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs die den Harnsäureabkömmlingen eigenthümliche Neigung, alloxantinartige Derivate zu geben, auf der Natur dieser intermediären Säuren beruht. Das einfachste Biureïd ist die Pseudoharnsäure, welche durch directe Addition von Uramil und Cyansäure entsteht und dem Allantoïn entspricht :

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3H(NH_2)O_2\\H_2\end{matrix}\right. + N^{CO}_{H} = N_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\\C_3\overset{'''}{O_2}H\\H_5\end{matrix}\right. .$$

Die Cyansäure lagert sich hierbei offenbar an die Amidogruppe in dem Uramil an, so dafs man recht deutlich sehen kann, wie der Zusammenhang der beiden Harnstoffe durch das dreiatomige Tartronyl vermittelt wird. Das Alloxantin entsteht durch Vereinigung von Dialursäure mit Alloxan :

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3H(HO)O_2\\H_2\end{matrix}\right. + N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right. = N_4\left\{\begin{matrix}(CO)_2\\C_3O_3\\C_3O_2H\\H_3\end{matrix}\right. + H_2O$$

und die Hydurilsäure aus Dialursäure und Barbitursäure :

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3H(HO)O_2\\H_2\end{matrix}\right. + N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right. = N_4\left\{\begin{matrix}(CO)_2\\C_3H_2O_2\\C_3HO_2\\H_3\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Alle diese Biureïde haben die Eigenschaft, sich leicht unter Wasseraufnahme wieder in die ursprünglichen Elemente oder in Derivate derselben zu spalten. Das Violantin gehört vielleicht auch hierher, es bildet sich aber ohne Wasseraustritt aus Violursäure und Dilitursäure :

$$N_4\begin{cases}(CO)_2\\ C_3H(NO)O_2\\ C_3H(NO_2)O_2\\ H_4\end{cases}.$$

Während man bei den besprochenen Biureïden, gestützt auf den Vorgang bei der Bildung der Pseudoharnsäure, mit Sicherheit behaupten kann, dafs das austretende Wasser von dem Wasserreste der Oxymalonsäure in der Dialursäure herrührt, so ist diefs bei der Bibarbitursäure, welche ebenfalls aus 2 At. Harnstoff unter Wasserverlust entsteht, noch ungewifs :

$$\underset{\text{Barbitursäure}}{2\,N_2\begin{cases}CO\\ C_3H_2O_2\\ H_2\end{cases}} = \underset{\text{Bibarbitursäure.}}{N_4C_8O_5H_6} + H_2O$$

Und es kann die Frage, ob der Sauerstoff des austretenden Wassers von einem At. CO oder einem At. $C_3H_2O_2$ herrührt, nach dem vorliegenden Material nicht beantwortet werden. Eine ähnliche Schwierigkeit findet sich beim Murexid, welches aus Alloxantin unter Wasseraustritt und Addition von Ammoniak entsteht, indem das Alloxantin drei verschiedene sauerstoffhaltige Radicale einschliefst. Nach der Bildung der Mycomelinsäure aus Alloxan und Ammoniak :

$$N_2C_4O_4H_2 + 2\,NH_3 = N_4C_4O_2H_4 + 2\,H_2O,$$

wo das Mesoxalyl jedenfalls und das Carbonyl vielleicht Sauerstoff hergiebt, kann man folgende 2 Formeln für die Purpursäure aufstellen, je nachdem man voraussetzt, dafs das CO oder das C_3O_3 den Sauerstoff zum Wasser hergiebt :

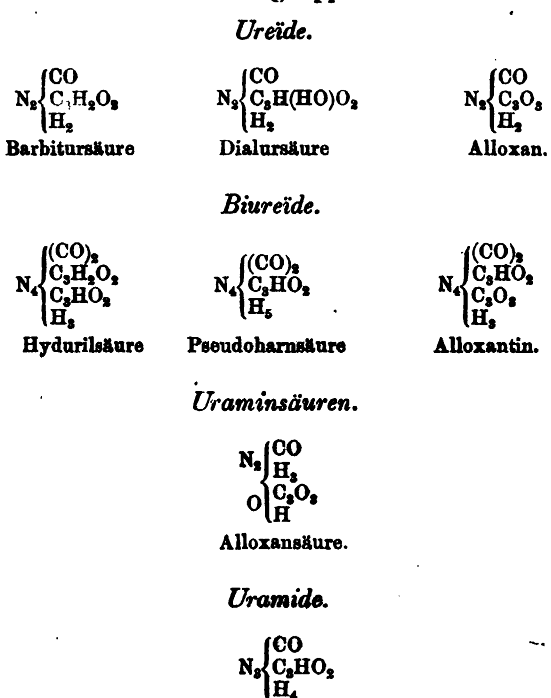
$$N_5\begin{cases}C\\ CO\\ C_3\overset{''}{O}_2\\ C_3\overset{'''}{O}_2H\\ H_4\end{cases} \quad \text{oder} \quad N_5\begin{cases}(CO)_2\\ C_3\overset{''''}{O}_2\\ C_3\overset{'''}{O}_2H\\ H_4\end{cases}.$$

Es bleiben schliefslich also von sämmtlichen Derivaten der Harnsäure nur noch die Bibarbitur-, die Mycomelin- und die Purpursäure im Unklaren und aufserdem noch die Ur-

oxansäure. Die letztere will ich hier noch nicht besprechen, da ihre Natur nur durch das Studium der Constitution der Harnsäure selbst aufgeklärt werden kann und ich mit diesem Gegenstand noch beschäftigt bin.

Im Folgenden will ich noch eine Uebersicht der einfachsten Verbindungen der Alloxangruppe geben :

Alloxangruppe.



Endlich sage ich Herrn Deichsel, welcher mich auch bei dieser zweiten Arbeit unterstützt hat, und ohne dessen Geschick und ausdauernden Eifer es mir nicht möglich gewesen sein würde, diese mühevolle und zeitraubende Untersuchung so schnell zu Ende zu führen, meinen aufrichtigsten Dank.

Zweite Mittheilung über das Menthol;

von *A. Oppenheim* *).

Den in meiner ersten Mittheilung **) beschriebenen Aetherarten habe ich noch die Jod- und die Bromverbindung des Menthyls und einige Derivate dieser Substanzen zuzufügen.

Das Jodmenthyl $C_{10}H_{19}J$ erhält man in der Art rein, dafs man in einem Mörser 3 Aeq. Menthol mit 2 Aeq. Jodphosphor und 2 Aeq. Jod zusammenreibt. Die Masse wird flüssig. Man wascht sie mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und schüttelt sie zur Beseitigung des überschüssigen Jods mit Quecksilber. Das Jodmenthyl ist eine schwere, schwach-gelbliche Flüssigkeit. Läfst man eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium auf diese Aetherart einwirken, so erhält man nicht (was der Fall sein könnte) eine dem Knoblauchöl homologe Verbindung, sondern Menthen $C_{10}H_{18}$ und Schwefelwasserstoff werden frei. Die Einwirkung von alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf das Jodmenthyl beginnt schon in der Kälte und vollendet sich unterhalb 100°, indem wiederum Menthen entsteht.

Das Brommenthyl $C_{10}H_{19}Br$ erhält man, indem man 2 Aeq. Phosphorbromür auf 3 Aeq. Menthol einwirken läfst. Es ist eine fast farblose Flüssigkeit, die sich wie die vorhergehende Verbindung, welcher es sich in der Mehrzahl seiner Reactionen ähnlich verhält, beim Kochen zersetzt. Brom giebt mit ihm mehrere Substitutionsproducte, deren erste flüssig sind. Aber eben so, wie bei dem Mischen der Lösungen verschiedener Salze immer das wenigst lösliche Salz sich bildet, so entstehen

---

*) Aus Compt. rend. LVII, 360 vom Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXX, 350.

auch immer feste Bromverbindungen, welche sich in der Form eines weifsen Pulvers abscheiden, dessen Volum mit der Menge des zugesetzten Broms wächst. Dieses Pulver, welches in Alkohol unlöslich, in Aether wenig löslich und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist, besteht aus wenigstens zwei verschiedenen Körpern. Setzt man eine zur Lösung des Ganzen unzureichende Menge Schwefelkohlenstoff zu, so erhält man bei dem Verdunsten der filtrirten Lösung kleine harte glänzende Prismen, welchen nach der Analyse die Formel $C_{10}H_{14}Br_6$ zukommt.

Das Chlormenthyl giebt bei Behandlung mit Brom einen analogen Körper, das fünffach-gebromte Chlormenthyl $C_{10}H_{14}Br_5Cl$. Dieser Körper bildet, wenn aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt, kleine weifse Krystalle, die warzenförmig gruppirt sind und einen characteristischen Moschusgeruch besitzen. Die wenigen von den Warzen getrennt auftretenden Krystalle zeigen stark-glänzende rhombische Flächen.

Das Chlormenthyl ist eine sehr stabile Verbindung. Schwefelsilber und Schwefelcyankalium wirken nicht auf es ein, und die Einwirkungen, welche es bei Behandlung mit Einfach-Schwefelkalium und mit Ammoniak erleidet, lassen sich nicht zu Ende führen, selbst wenn man die Lösungen 30 Stunden lang auf 140° erhitzt. Das hierbei erhaltene Menthen enthält noch Chlormenthyl. Menthen entsteht auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlormenthyl, und bei der Einwirkung des letzteren Körpers auf Natrium-Menthylat. Diese Einwirkung läfst sich ausdrücken durch die Formel :

$$C_{10}H_{19}NaO + C_{10}H_{19}Cl = NaCl + C_{10}H_{20}O + C_{10}H_{18}.$$

Natrium wirkt auf das Chlormenthyl langsam ein, indem es sich mit einer violetten Schichte überzieht. Erhitzt man diese Körper zusammen 24 Stunden lang auf 150°, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Analyse zwar der Formel

des Menthyls gut entspricht, deren Dampfdichte aber nur die Hälfte der für das Menthyl sich berechnenden ist und welche nur einige Grade oberhalb des Siedepunkts des Menthens siedet.

Da die von Cannizzaro und Rossi erhaltenen Radicale der aromatischen Alkohole feste krystallisirbare Körper sind, deren Dampfdichte dem allgemeinen Gesetz entspricht, so hat man Anlafs, die eben besprochene Reaction in folgender Weise zu formuliren :

$$2\,C_{10}H_{19}Cl + 2\,Na = 2\,NaCl + C_{10}H_{18} + C_{10}H_{20}.$$

Diese beiden Kohlenwasserstoffe, das Menthen und der Menthylwasserstoff, haben allzunahe gelegene Siedepunkte, als dafs sie sich durch Destillation von einander trennen liefsen; und da man keine directe Verbindung des Menthens mit dem Brom kennt, bleiben nur die Dampfdichte und der Siedepunkt, um die Bildung dieser beiden Kohlenwasserstoffe zu beweisen.

Behandelt man das Menthol mit Oxydationsmitteln — Manganhyperoxyd oder saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, Brom und Wasser oder Salpetersäure — so erhält man harzartige, bromhaltige und nitrirte Verbindungen, die sich zu genauerer Untersuchung wenig eignen.

Betrachtet man diese Reactionen zusammen, dann die Schwierigkeit, wenn nicht Unmöglichkeit, aus dem Menthol ein Aldehyd und die entsprechende Säure zu erhalten, namentlich auch das Freiwerden von Menthen bei so verschiedenen Reactionen, so fällt die Analogie auf, welche dieser Körper mit den Pseudoalkoholen zeigt, deren Existenz für die gewöhnliche Reihe Wurtz dargethan hat. So lange es indessen nicht erwiesen ist, dafs ein gleicher Parallelismus auch für die Reihe des Allylalkohols existirt, darf man das Menthol nicht als ein Hydrat betrachten. Es ist auch

wahrscheinlich, dafs für diesen Körper die grofse Zahl der Kohlenstoffatome die Analogien mit den wahren Alkoholen maskirt.

Die Einwirkung auf das polarisirte Licht, welche das Menthol und in noch höherem Grade der Essigsäure- und der Buttersäureäther desselben zeigt, lassen sich an dem Jodmenthyl, dem Chlormenthyl und dem bromhaltigen Derivat des letzteren nicht constatiren. Diese Ausnahmen sind um so auffallender, als das aus dem Jodmenthyl mittelst Ammoniak oder Schwefelkalium erhaltene Menthen die Polarisationsebene des Lichtes sehr merklich nach Rechts dreht und sich dadurch von dem optisch-inactiven, durch die Einwirkung von Chlorzink auf Menthol entstehenden Menthen unterscheidet; das Menthol dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Links.

Ueber die quantitative Bestimmung der Harnsäure;

von *W. Heintz.*

Schon im Jahre 1846 habe ich in Müller's Archiv für Physiologie u. s. w. (S. 383) eine Arbeit über die Methode der quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn publicirt, aus welcher hervorgeht, dafs die gewöhnliche Methode der Fällung dieser Säure aus dem Harn mittelst Salzsäure bis zu einem gewissen Grade genaue Resultate liefert, weil die niederfallende Harnsäure nahezu so viel Farbstoff aus dem Harn mit niederreifst, als Harnsäure in der wässerigen Flüssigkeit aufgelöst bleibt und mit dem Waschwasser fortgeführt wird.

Diese Arbeit scheint Herrn Dr. Zabelin, dem Verfasser des Aufsatzes „Ueber die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn mittelst Salzsäure" *) nicht bekannt gewesen zu sein. Denn in diesem Aufsatze wird derselben in keiner Weise Erwähnung gethan. Hätte der Verfasser sie aber gekannt, so würde er die durch den mit der Harnsäure niederfallenden Farbstoff veranlafste Fehlerquelle nicht unberücksichtigt gelassen haben. Hätte Zabelin bei Kenntnifs meiner Arbeit das Resultat seiner Untersuchung aufrecht erhalten wollen, so hätte er Versuche beibringen müssen, welche meine Angabe, dafs das Gewicht der aus dem Harn niederfallenden Harnsäure durch den mit niederfallenden Farbstoff wesentlich erhöht werde, widerlegen.

Zabelin hat nämlich aus seinen allerdings werthvollen Versuchsreihen, aus welchen hervorgeht, dafs die Menge der Harnsäure, welche bei der quantitativen Bestimmung derselben wegen ihrer Löslichkeit verloren geht, genau proportional ist der Flüssigkeitsmenge, welche von der gefällten Harnsäure abfiltrirt ist, natürlich mit Einschlufs der Waschwasser, eine Correction für die Harnsäurebestimmung abgeleitet, die darin besteht, dafs für je 100 CC. dieser Flüssigkeit 0,0045 Grm. Harnsäure der gewogenen Menge derselben hinzu addirt werden soll.

Diese Correction würde Zabelin wenigstens nicht, ohne meine oben erwähnte Behauptung vorher zu prüfen, anempfohlen haben, wenn er meine Arbeit gekannt hätte.

Nach den Resultaten meiner oben citirten Versuche ist diese Correction in der That durchaus nicht anwendbar, weil dieselbe nur die eine bei der Bestimmung der Harnsäure wirkende Fehlerquelle eliminirt, die andere jene annähernd compensirende aber unberücksichtigt läfst.

---

*) Diese Annalen, Supplementbd. II, 313.

Indessen können gegen meine damaligen Versuche recht wohl Einwände gemacht werden. Ich hatte nämlich Harnsäure durch eine kleine Menge einer concentrirten Lösung von phosphorsaurem Natron in harnsaures Natron verwandelt, und zu dieser Mischung, aus der dieses Salz sich zum Theil ausgeschieden hatte, eine gewisse Menge eines Harns gesetzt, aus dem vorher die Harnsäure durch Salzsäure, womit er 24 Stunden gestanden hatte, ausgeschieden worden war. Um dadurch die Harnsäure vollkommen frei zu machen, wurde dieser Harn erst gekocht und in kochendheifsem Zustande zu jener Lösung von phosphorsaurem Natron gesetzt.

Hierbei konnte einmal ein Theil des in kleinen Körnchen ausgeschiedenen harnsauren Natrons noch etwas Natron zurückhalten, andererseits aber, weil der sauer gemachte Harn, wenn auch nur einen Moment, gekocht war, eine gröfsere Menge färbenden Stoffs mit der Harnsäure niedergefallen sein, als bei normaler Ausführung der quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn.

Die Versuchsreihen, welche wir Zabelin verdanken, geben eine schätzenswerthe Basis, die Frage nach dem Einflufs des Harnfarbstoffs auf das Gewicht der aus dem Harn gefällten Harnsäure zweifellos zu beantworten. Wenn es nämlich sicher ist, dafs die Menge Harnsäure, welche in der Gesammtmenge der von der auf dem Filtrum gesammelten Harnsäure abfiltrirten Flüssigkeit enthalten ist, proportional ist dieser Flüssigkeitsmenge, so läfst sich der Versuch in folgender Weise sicher ausführen.

Man versetzt Harn mit Salzsäure, läfst ihn 48 Stunden stehen und filtrirt die gefüllte Harnsäure ab. Dann löst man eine bei 110° C. getrocknete, genau gewogene Menge reiner Harnsäure in einer gemessenen Menge einer Lösung von phosphorsaurem Natron in Wasser in der Wärme auf, läfst erkalten und fügt nun eine gemessene Menge der filtrirten

sauren Harnflüssigkeit und dann noch eine ebenfalls gemessene Menge Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit läfst man 48 Stunden stehen, filtrirt auf einem zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser vollkommen ausgewaschenen und dann wieder getrockneten und gewogenen Filtrum ab und wascht mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser eine saure Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durchaus nicht mehr trübt. Dann trocknet und wägt man und bestimmt endlich das Volum der von der Harnsäure abfiltrirten Flüssigkeit.

Ist die von Zabelin vorgeschlagene Correction anwendbar, so mufs, wenn zu der Menge Harnsäure, welche bei diesem Versuche auf dem Filtrum gesammelt worden ist, so vielmal 0,045 Milligrm. hinzu addirt werden, als die Differenz der Cubikcentimeter des Gesammtfiltrats und der angewendeten sauren Harnflüssigkeit beträgt, die Quantität Harnsäure erhalten werden, welche zu dem Versuche abgewogen worden war. Ist dagegen meine Behauptung, dafs der der Harnsäure anhaftende Farbstoff der durch die Löslichkeit der Harnsäure veranlafsten Fehlerquelle annähernd das Gleichgewicht hält, richtig, so mufs die auf dem Filtrum gesammelte Harnsäuremenge der abgewogenen Menge nahe gleich sein. Ich habe drei über Erwarten gut übereinstimmende Versuche in dieser Weise ausgeführt.

Um die Versuche den quantitativen Harnsäurebestimmungen, wie man sie gewöhnlich ausführt, möglichst anzupassen, habe ich folgende Mengenverhältnisse angewendet:

100 CC. Morgenharn wurden mit 10 CC. Salzsäure 48 Stunden sich selbst überlassen. 15 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron ward zu 500 CC. aufgelöst und von dieser Lösung zu jedem Versuch 100 CC. verwendet. Darin wurden bei allen drei Versuchen zwischen 0,06 und 0,07 Grm. Harnsäure warm gelöst, dann zu dieser wieder erkalteten Lösung 100 CC. des filtrirten sauren Harns, sowie 10 CC.

Salzsäure hinzugefügt. Die angewendeten und die erhaltenen Harnsäuremengen, sowie die Mengen der durchfiltrirten Flüssigkeit nach Abzug der 100 CC. des sauren Harns waren bei den drei Versuchen :

	angewendete Harnsäure	wiedererhaltene Harnsäure	Flüssigkeitsmenge
I.	0,0670 Grm.	0,0661 Grm.	184 CC.
II.	0,0680 „	0,0674 „	185 CC.
III.	0,0647 „	0,0632 „	138 CC.

Die Resultate dieser Versuche bestätigen meine Angabe vollkommen, dafs durch die Eigenschaft der Harnsäure, bei ihrer Fällung etwas des Farbstoffs des Harns mit niederzureifsen, die Fehlerquelle für die Bestimmung derselben, welche durch ihre Löslichkeit bedingt ist, nahezu compensirt wird.

Allerdings beträgt der Fehler der Versuche noch im Mittel 1,5 pC. von der abgewogenen Harnsäuremenge. Allein das Zuviel, welches sich ergiebt, wenn man die Zabelin'sche Correction anbringt, ist noch weit bedeutender. Danach würde man erhalten bei

I.	II.	III.
0,0721	0,0735	0,0694 Grm. Harnsäure.

Diese Zahlen differiren von den angewendeten Harnsäuremengen im Mittel um 7,7 pC. der letzteren.

Ich bin aber weit entfernt zu glauben, dafs meine Versuche das mittlere Mafs des von der Harnsäure bei ihrer Fällung aufgenommenen Farbstoffs angeben. Denn einmal war von der unmittelbar aus dem Harn gefällten Harnsäure schon ein gewisses Quantum des Harnfarbstoffs mit niedergerissen worden, und deshalb erscheint es wahrscheinlich, dafs die aufgelöste reine Harnsäure weniger davon aufzunehmen im Stande war, als sie aufgenommen hätte, wenn diefs nicht geschehen wäre, und dann habe ich mit Absicht möglichst hellgefärbten Morgenharn zu allen drei Versuchen verwendet. Da wir ziemlich allgemein sehen, dafs die Harnsäure, welche sich freiwillig oder nach Säurezusatz aus dem

Harn ausscheidet, um so dunkler ist, je dunkler der Harn selbst gefärbt erscheint, so darf man annehmen, dafs die von mir gefundenen Zahlen Minima sind, dafs also der Fehler, welcher durch die Zabelin'sche Correction eingeführt wird, noch merklich gröfser ist, als oben angegeben.

Allerdings ist aber bei der Harnsäurebestimmung die Quantität des angewendeten Waschwassers, welche ja bei verschiedenen Versuchen sehr verschieden sein kann, auf die Menge der Harnsäure von Einflufs. Je länger man hat auswaschen müssen, desto weniger Harnsäure wird man finden, und umgekehrt. Fällt nun die Zabelin'sche Correction fort, so sind die Resultate der Versuche, bei denen die Menge der Waschflüssigkeit bedeutend differiren, nicht mehr vergleichbar. Ich habe mich indessen überzeugt, dafs bei Anwendung eines Filtrums von 1 bis $1^1/_8$ Zoll Halbmesser das gesammte Waschwasser, wenn nicht die gefällte Harnsäuremenge aufsergewöhnlich grofs ist, nicht über 30 CC. zu betragen braucht.

Ich schlage defshalb vor, zu den Bestimmungen der Harnsäure im Harn stets 200 CC. des Letzteren anzuwenden, den Niederschlag stets auf einem Filtrum von 1 bis $1^1/_8$ Zoll Halbmesser zu filtriren und den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser, dessen Menge nicht 30 CC. zu übersteigen braucht, auszuwaschen; dann werden die Resultate aller Versuche vollkommen vergleichbar sein. Allerdings darf man nicht früher das Auswaschen einstellen, als bis einige Tropfen des Waschwassers eine saure Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr trüben.

Sollte durch irgend einen Umstand die Waschwassermenge wesentlich gröfser geworden sein, so mufs man dann der Harnsäuremenge pro Cubikcentimeter über 30 CC. angewendeten Waschwassers 0,045 Milligrm. hinzurechnen.

Halle, den 11. Februar 1864.

Ueber Acroleïnammoniak und eine neue durch Destillation aus demselben gewonnene Base;

von Dr. *A. Claus* zu Freiburg i. B.

Das Acroleïnammoniak ist zuerst von Redtenbacher*) beobachtet und später von Hübner und Geuther**) weiter untersucht worden. Von den letztgenannten Chemikern ist es gewonnen worden durch Eintragen von mit Ammoniakgas gesättigtem absolutem Alkohol in Acroleïn, das etwa in seinem gleichen Volum absolutem Alkohol gelöst war, und Fällen der entstandenen Verbindung mit Aether. Eben so leicht gelingt seine Darstellung, wie ich früher ***) gezeigt habe, aus wässerigem Ammoniak. Zur Gewinnung gröfserer Mengen, wie ich sie zu meinen im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen nöthig hatte, habe ich das Verfahren in der Weise vereinfacht, dafs ich das Acroleïn, so wie man es bei der Destillation des Glycerins mit saurem schwefelsaurem Kali erhält, direct, ohne es weiter zu reinigen, mit den Wasserdämpfen in Ammoniak leitete. Zu diesem Zwecke mündete das Kühlrohr, das mit der Retorte, in der das Gemisch geschmolzen wurde, verbunden war, in eine durch sie umgebendes kaltes Wasser gut gekühlte Woulfe'sche Flasche, die concentrirte wässerige Ammoniaklösung enthielt, jedoch nur so viel, dafs das gebogene Ende des Kühlrohres nicht hineintauchte. An die Woulfe'sche Flasche schlofs sich dann weiter eine U-Röhre an, deren unterer Theil ebenfalls mit Ammoniaklösung abgesperrt war. Die Absorption des

*) Diese Annalen XLVII, 122.

**) Daselbst CXIV, 43.

***) Daselbst, Supplementbd II, 134.

Acroleïns war eine so vollständige, dafs, nachdem beim ersten Erwärmen die Luft aus dem Apparate gedrängt war, in der U-Röhre gar kein Druck zu beobachten war; zugleich überzogen sich die inneren Wandungen der Woulfe'schen Flasche, da wo Ammoniak- und Acroleïn-Dämpfe zusammenkamen, mit einer weifsen, amorphen Haut von Acroleïnammoniak. Diese Darstellungsmethode, bei der man vor dem scheufslichen Geruch und der die Augen so stark reizenden Wirkung der Acroleïndämpfe vollständig geschützt ist, und bei der man eine viel reichere Ausbeute als bei allen anderen Methoden erhält, da die Verluste, die bei den zur Darstellung von reinem Acroleïn nöthigen mehrmaligen Rectificationen, namentlich in Folge von Disacrylbildung, immer eintreten, vermieden werden, hat auf der anderen Seite den Nachtheil, dafs die Schwefligsäure-Dämpfe, die bei nicht sehr vorsichtig geleiteter Operation gar leicht, besonders gegen Ende der Destillation, auftreten, schwefligsaures Ammoniak bilden, von dem das Acroleïnammoniak nur schwer zu trennen ist. Doch kann man auch diesem Uebelstande durch anfangs gelindes Erwärmen und rechtzeitiges Entfernen des Feuers fast vollständig abhelfen.

Man erhält so eine gelb gefärbte, ammoniakalische Lösung, aus der durch Alkohol Nichts gefällt wird; erst wenn das überschüssige Ammoniak verdunstet ist, scheidet Alkohol eine dicke, geronnenem Eiweifs ähnliche Masse eines rothbraunen Körpers ab, dessen Fällung auf Zusatz von Aether vollständiger erfolgt. Nach einiger Zeit vereinigt sich dieser Niederschlag zu einem dicken Oel, setzt sich fest an den Gefäfswänden an, und bleibt nach Abgiefsen der fast ganz farblos gewordenen Lösung, einem Harz ähnlich am Gefäfs anhaftend, zurück; durch zugegossenes Wasser wird er sofort wieder gelöst. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung bleibt Acroleïnammoniak als rother, ganz amorpher

Körper zurück; auch das an den Wänden der Woulfe'schen Flasche in weifsen Häuten abgesetzte Acroleïnammoniak, das sich in Wasser leicht zu einer nur ganz wenig gelb gefärbten Flüssigkeit löst, nimmt beim Kochen dieser Lösung schnell eine rothe Färbung an, die wahrscheinlich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft bewirkt wird. Das trockene Acroleïnammoniak stellt eine braunrothe, durchscheinende, leicht zu einem hellrothen Pulver zerreibliche Masse dar, die vollständig geschmacklos und geruchlos ist. In kaltem Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich, dagegen löst es sich sehr leicht in Wasser, schwerer in heifsem Alkohol. Von verdünnten Säuren und Alkalien, namentlich von Ammoniak (auch von alkoholischer Ammoniaklösung) wird es allmälig vollkommen gelöst, indem es anfangs zu einer dicken Gallerte aufquillt. Aus den Auflösungen in Säuren wird es durch verdünnte Alkalien nicht gefällt; nur bei Anwendung ganz concentrirter Lösungen fällt es in braunrothen Flocken nieder, die aber durch Auswaschen mit Wasser nur sehr schwer von anhängendem Salze gereinigt werden können.

Die Salze des Acroleïnammoniaks, die man durch Auflösen desselben in den betreffenden Säuren leicht erhält, sind alle vollständig unkrystallinisch; beim Eindampfen der Lösungen bleiben sie, dem Acroleïnammoniak selbst ganz ähnlich, als braune, amorphe Massen zurück; aus ihren wässerigen Lösungen werden sie durch Alkohol in Gestalt von Flocken ausgeschieden, die auf ein Filter gebracht bald zu einem dunkelbraunen Syrup zerfliefsen, der schliefslich zu einem spröden, sich in Wasser nur sehr schwer wieder lösenden Harze erstarrt.

Rothe rauchende Salpetersäure wirkt ohne jede bemerkbare Reaction, anscheinend nur auflösend auf das Acroleïnammoniak ein; beim Verdünnen der erhaltenen Lösung mit

Wasser wird jedoch ein hellgelber, flockiger Körper ausgeschieden, der wahrscheinlich eine Nitroverbindung ist und sich auch schon beim Behandeln des Acroleïnammoniaks mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte, wenigstens in geringen Mengen, zu bilden scheint.

Um die von Hübner und Geuther a. a. O. für das Acroleïnammoniak entwickelte Formel $C^{12}H^{10}NO^{3}$ zu constatiren, habe ich nur das Platindoppelsalz, das man sehr leicht rein als eine amorphe gelbe Masse erhält, wenn man Acroleïnammoniak in Salzsäure löst und mit Platinchlorid fällt, analysirt, da das Acroleïnammoniak selbst, das man nur durch Erhitzen im Luftbad auf 100° vollkommen trocken erhalten kann, sich bei dieser Temperatur bereits zu zersetzen beginnt und die einfachen Salze nur sehr schwer in für die Analyse geeigneter Form erhalten werden können.

Zunächst wurde ein Platindoppelsalz der Analyse unterworfen, welches aus einer kalt bereiteten salzsauren Auflösung des Acroleïnammoniaks durch unvollständiges Ausfällen mit Platinchlorid gewonnen war. Die erhaltenen Resultate beweisen, dafs trotz langen und sehr vorsichtigen Auswaschens doch noch Spuren des salzsauren Salzes zurückgehalten waren, in Folge dessen sich natürlich Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu hoch, Platingehalt dagegen zu niedrig stellen :

0,2589 Grm. des im Luftbad bei 100° getrockneten Salzes gaben nämlich beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,234 Grm. Kohlensäure und 0,0995 Grm. Wasser, woraus sich 24,6 pC. Kohlenstoff und 4,2 pC. Wasserstoff berechnen.

Ferner verloren 0,213 Grm. beim Glühen im Sauerstoffstrom *) 0,1516 Grm. oder 71,8 pC. an Gewicht, hinterliefsen also 28,9 pC. Platin.

---

*) Da bei den Platinbestimmungen, wie man sie gewöhnlich im Porcellantiegel vornimmt, fast immer ein nicht unbeträchtlicher Theil des Platins mechanisch mit fortgerissen wird und also ver-

Ebenso verloren 0,3652 Grm. desselben Salzes 0,258 Grm. oder 70,7 pC. an Gewicht, hinterließen also 29,3 pC. Platin.

Von einer zweiten Darstellung, bei der alles Acroleïnammoniak durch überschüssiges Platinchlorid ausgefällt war, gaben 0,3214 Grm. beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,276 Grm. Kohlensäure, also 0,0753 Grm. oder 23,41 pC. Kohlenstoff und 0,0884 Grm. Wasser, also 0,0098 Grm. oder 3,05 pC. Wasserstoff.

Ferner lieferten 0,434 Grm. beim Verbrennen mit Natronkalk 0,023 Grm. Ammoniak, also 0,019 Grm. oder 4,37 pC. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden	
			I. Darstellung	II. Darstellung
C^{12}	72	23,1	24,6	23,41
H^{10}	10	2,8	4,2	3,05
N	14	4,4	—	4,37
O^2	16	—	—	—
Pt	99	31,3	28,9-29,3	—
Cl^3	106	—	—	—

---

loren geht (was man leicht an dem Metallspiegel erkennen kann, der sich in der Regel an der unteren Fläche des auf den Tiegel gelegten Deckels ansetzt), so habe ich eine andere Methode zur Bestimmung des Platingehaltes angewandt, die bei Weitem genauere Resultate liefert und namentlich für kohlenstoffreiche Verbindungen sehr zu empfehlen ist. Ein etwa 8 Zoll langes Röhrchen von schwer schmelzbarem Gase, dessen eines Ende zu einem, ebenfalls ungefähr 3 Zoll langen Schwanz ausgezogen und durch einen frischgeglühten Asbestpfropf abgesperrt ist, wird im Luftbad bei 100° getrocknet und gewogen; dann bringt man die zu untersuchende Substanz etwa in die Mitte des Röhrchens und bestimmt durch eine zweite Wägung ihr Gewicht; nachdem darauf die vordere Oeffnung ebenfalls durch einen frischgeglühten Asbestpfropf verschlossen und der nun fertige Apparat seinem ganzen Gewicht nach durch eine dritte Wägung bestimmt ist, erhitzt man die Röhre auf einem Verbrennungsofen zum starken Glühen, indem man zuletzt aus einem Gasometer, der mit dem ausgezogenen Ende der Röhre verbunden ist, einen Sauerstoffstrom hindurchleitet. Die Differenz des nach dem Erkalten und des bei der dritten Wägung erhaltenen Gewichts ergiebt direct den, allen anderen Bestandtheilen außer dem Platin entsprechenden Verlust.

Nach diesen Analysen ergiebt sich für das salzsaure Acroleïnammoniak die Formel : $C^{12}H^{10}NO^{2}Cl$, aus der sich, wenn man das Acroleïnammoniak als eine Ammoniumoxydbase betrachtet, für das Oxydhydrat derselben die Formel $C^{12}H^{11}NO^{4}$ folgert, eine Formel, die der directen Vereinigung von 2 Atomen Acroleïn mit einem Atom Ammoniak entspricht. Geuther und Hübner haben aus ihren Analysen für das Acroleïnammoniak die Formel $C^{12}H^{10}NO^{3}$ berechnet und daher bei seiner Bildung den Austritt von einem Atom Wasser angenommen. Diefs ist in der That auch der Fall, doch bleibt dieses Wasser als Hydratwasser mit der entstandenen Ammoniumoxydbase verbunden, wie folgende Gleichung zeigt :

$$2\,C^{6}H^{4}O^{2} + NH^{3} = C^{12}H^{10}O^{2}N\,.\,O\,.\,HO.$$

Demnach haben wir ein Ammoniumoxydhydrat, dessen 4 Wasserstoffatome durch Radicale vertreten sind, deren Summenformel $C^{12}H^{10}O^{2}$ ist. Nimmt man nun an, dafs ein Atom Acroleïn unverändert als zweiatomiges Radical für 2 Wasserstoffatome in das Ammonium eingetreten ist (eine Annahme, die durchaus nicht unwahrscheinlich ist, da bei anhaltendem Kochen des Acroleïnammoniaks mit überschüssiger Säure der Geruch nach Acroleïn deutlich wahrzunehmen ist, und die Aldehyde überhaupt in ihren Verbindungen mit Säuren sich als zweiatomige Körper characterisiren), so bliebe ein Rest $C^{6}H^{6}$, welcher die anderen zwei Wasserstoffatome im Ammonium vertretend gedacht werden müfste. Auch die Voraussetzung der Bildung eines solchen Kohlenwasserstoffs bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acroleïn hätte nichts Unwahrscheinliches. Aus dieser Betrachtung folgerte sich also die rationelle Formel : $\left.\begin{matrix}C^{6}H^{4}O^{2}\\C^{6}H^{6}\end{matrix}\right\}NO\,.\,HO.$

Eben so gut kann man aber auch das Acroleïnammoniak, analog dem Aldehydammoniak, als eine Verbindung von

Acroleïn mit Ammoniumoxydhydrat betrachten, nur dafs in letzterem für zwei Atome Wasserstoff schon ein, aus einem anderen Atom Acroleïn entstandenes Radical, C^6H^4, eingetreten ist. Dann hätte man bei der Einwirkung von Ammoniak zwei verschiedene Reactionen zu unterscheiden, von denen die erste nach der Gleichung : $C^6H^4O^2 + NH^3 = \left.\begin{matrix}(C^6H^4)\\H^2\end{matrix}\right\}NO.HO$, die Bildung eines substituirten Ammoniumoxydhydrats bewirkte, mit welchem sich nun ein zweites Atom Acroleïn zu Acroleïnammoniak verbindet, dem dann die rationelle Formel : $C^6H^4O^2 . \left.\begin{matrix}C^6H^4\\H^2\end{matrix}\right\}NO.HO$ zukäme. Doch halte ich diese letztere Formel für die unwahrscheinlichere, da sich nach ihr die Bildung eines in Wasser unlöslichen Platindoppelsalzes wohl schwerlich erklären lassen würde.

Es ist schon oben erwähnt worden, dafs das Acroleïnammoniak beim Erhitzen auf 100° C. anfängt Zersetzung zu erleiden, in Folge deren der Geruch nach flüchtigen basischen Producten, wenn auch nicht gerade bedeutend, doch deutlich wahrnehmbar auftritt; eine Beobachtung, die schon von Hübner und Geuther gemacht ist. Ich hoffte nun zunächst auf die nämliche Weise, wie v. Babo *) und später Heintz und Wislicenus **) aus dem Aldehydammoniak das sogenannte Tetrelallylammoniumoxyd dargestellt haben, durch Erhitzen im Wasserbade aus dem Acroleïnammoniak ebenfalls eine neue Base als Zersetzungsproduct zu erhalten. Doch belehrten mich bald die zu diesem Zwecke angestellten Versuche, dafs bei einer Temperatur von 100° C., selbst in zugeschmolzenen Röhren, noch keine vollständige Zersetzung erzielt werden kann. Beim Oeffnen der, längere Zeit im

---

*) Chem. Centr. 1858, 216.

**) Poggend. Annal. CV, 577.

Waserbade erhitzten Röhren, in welche das über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknete und fein gepulverte Acroleïnammoniak eingeschmolzen war, zeigte sich allerdings ein geringer Druck, auch trat der erwähnte Geruch nach flüchtigen Basen entschieden auf, aber von freiem Ammoniak war keine Spur wahrzunehmen; ein Beweis, dafs keine der Zersetzung des Aldehydammoniaks ähnliche Reaction erfolgt war. Die in der Röhre erhitzte Substanz war zu einer dunkelbraunen, glänzenden, compacten Masse zusammengeschmolzen, die nach dem Erkalten spröde wurde und im Allgemeinen noch alle Eigenschaften von unverändertem Acroleïnammoniak zeigte, vielleicht mit der Ausnahme, dafs sie sich in Wasser und verdünnten Säuren etwas schwerer als vorher löste.

Da also auf diese Weise die Darstellung einer neuen Base nicht gelungen war, wurde das Acroleïnammoniak in einer Retorte über freiem Feuer einer höheren Temperatur ausgesetzt. Dabei schmolz es natürlich auch zuerst wieder zu einer dickflüssigen Masse zusammen, in der man noch lange einzelne Mengen von unveränderter Substanz erkennen konnte, die erst allmälig bei steigender Temperatur verschwanden, als die Masse anfing, sich aufzublähen und sehr unangenehm riechende Dämpfe auszustofsen, die in einer abgekühlten tubulirten Vorlage aufgefangen sich zu einem gelblichen, auf dem zugleich übergegangenen Wasser schwimmenden Oele condensirten, während durch den Tubulus der Vorlage sich starke Ströme von Ammoniak entwickelten. Nachdem auch bei erhöhter Temperatur keine Destillationsproducte mehr übergingen, wurde die Operation unterbrochen. In der Retorte war eine verhältnifsmäfsig sehr bedeutende Menge ganz poröser, glänzender Kohle, die entschieden bei der Zersetzung eines sich aufblähenden Körpers entstanden schien, zurückgeblieben, während die Ausbeute

an überdestillirtem Oel eine sehr geringe war. Aus dem Destillate wurde das Oel von dem Wasser, das sehr viel Ammoniak aufgelöst enthielt, abgehoben, durch mehrmaliges Waschen mit reinem Wasser gereinigt und für sich der Rectification unterworfen. Bei einer Temperatur von etwa 95° C. fingen die ersten Dämpfe, die sich wieder zu einem hellgelben Oele verdichteten, an überzugehen; sogleich aber stieg das Thermometer, ohne dafs man einen auch nur einen Moment lang constant bleibenden Siedepunkt beobachten konnte, ganz gleichmäfsig bis über 200°, während das übergehende Destillat eine mit dem Steigen der Temperatur immer dunkelbrauner werdende Farbe zeigte. Als schliefslich bei einer Temperatur von 200° die Destillation unterbrochen wurde, war in der Retorte noch eine dicke, theerähnliche, zähe Masse von scheufslichem, brenzlichem Geruch zurückgeblieben, die sich bei weiterem Erhitzen aufblähte und zuletzt unter Entwickelung gelblicher, erstickend riechender Dämpfe wieder eine ganz poröse Kohle hinterliefs. Bei erneuter Rectification zeigte das jetzt erhaltene Destillat wiederum ganz dasselbe Verhalten.

Es ergiebt sich hieraus, dafs das Acroleïnammoniak beim Erhitzen allerdings eine neue, wieder nicht flüchtige Base liefert, jedoch erst bei einer Temperatur, bei welcher diese selbst einer weiteren und zwar vollständigen Zersetzung in Ammoniak, Wasser und Kohle anheimfällt. Nur bei sehr raschem Erhitzen geht ein kleiner Theil zugleich mit den, aus der Zersetzung des anderen Theiles gebildeten Ammoniak- und Wasser-Dämpfen über. Anfangs war ich geneigt, dieses erhaltene Destillat für das Product einer secundären Zersetzung zu halten, in der Art, dafs sich aus dem Acroleïnammoniak beim Erhitzen zunächst eine Ammoniumbase bildete, die nun bei der Destillation wieder in mehrere neue flüchtige Basen, die ich wegen der nicht constant bleibenden

Siedetemperatur annehmen zu müssen glaubte, zerfielen; doch wurde ich von diesem Irrthum sehr bald gründlich bekehrt, als ich von einem nicht unbedeutenden Theil meiner Substanz, den ich zur Bestimmung der Siedepunkte und zur Trennung der vermutheten Basen mehreren fractionirten Destillationen unterwarf, schliefslich nichts, als in verschiedenen Retörtchen hängende Kohle übrig behielt. Dafs übrigens das erhaltene Product nicht aus mehreren Körpern besteht, sondern nur eine einzige Base ist, davon habe ich mich einmal dadurch überzeugt, dafs, wenn ich die Destillation unterbrach, nachdem die Temperatur auf 150 bis 160° gestiegen war, und nach dem Erkalten von Neuem den Rückstand erhitzte, die erste Dampfbildung wieder bei etwa 100° begann und das Steigen des Thermometers wieder eben so gleichmäfsig und ununterbrochen erfolgte, wie bei dem zuerst abdestillirten Theil; dann aber stimmen die Analysen der Platindoppelsalze, die aus den von 100 bis 150° und von 150 bis 200° je für sich aufgefangenen Theilen dargestellt sind, in ihren Resultaten so genau überein, dafs kein Zweifel an der Homogenität des Destillats mehr bestehen kann.

Was zunächst die Eigenschaften der aus dem Acroleïnammoniak erhaltenen Base betrifft, so stellt sie, wie schon erwähnt, ein meist etwas gelb gefärbtes Oel dar, welches leichter als Wasser ist und einen durchdringenden, unangenehmen Geruch besitzt. An der Luft verändert es sich wahrscheinlich durch Sauerstoffaufnahme sehr rasch, indem seine Farbe dunkler wird, eine Veränderung, die selbst in verschlossenen Gefäfsen, wenn auch ungleich langsamer, erfolgt. In Wasser scheint die Base nur sehr wenig löslich zu sein, von Alkohol und Aether dagegen wird sie sehr leicht gelöst und ebenso von Säuren, verdünnten sowohl, als concentrirten, vollständig aufgenommen. Die in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salze bleiben beim Verdunsten ihrer

Lösungen in kleinen, nadelförmigen Krystallen zurück und werden durch Kali unter Abscheidung der als braunes Oel auf der alkalischen Lösung schwimmenden Base zerlegt.

Durch Analysen des reinen Körpers seine Zusammensetzung zu bestimmen und festzustellen, ob er die Constitution einer Aminbase oder die eines Ammoniumoxydes besitzt, ist mir nicht gelungen; und zwar weil es einmal sehr schwer fällt, die Substanz ganz rein, namentlich frei von aufgenommenem Sauerstoff zu erhalten; dann aber, weil nie eine vollständige Verbrennung erfolgen kann, da schon in dem Glaskügelchen, in welchem die gewogene Substanz zur Analyse gebracht wird, unter Abscheidung von Kohle, die man nach vollendeter Verbrennung deutlich erkennen kann, eine Zersetzung eintritt und in Folge deren die Kohlenstoffbestimmung ganz ungenau wird. Aufser den unten angeführten, verhältnifsmäfsig noch am Vollkommensten gelungenen Analysen habe ich noch vier andere ausgeführt, bei denen der gefundene Kohlenstoffgehalt von 47 bis zu 56 pC. schwankt, während der Wasserstoff mit den Resultaten der folgenden Analysen übereinstimmt.

0,246 Grm. des zwischen 100 und 150° übergegangenen Oels gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,536 Grm. Kohlensäure, also 0,147 Grm. = 59,7 pC. Kohlenstoff und 0,1875 Grm. Wasser, also 0,0208 Grm. = 8,4 pC. Wasserstoff.

Von demselben Oele gaben 0,194 Grm. 0,414 Grm. Kohlensäure, also 0,113 Grm. = 58,2 pC. Kohlenstoff und 0,155 Grm. Wasser, also 0,0172 Grm. = 8,8 pC. Wasserstoff.

0,286 Grm. der zwischen 150 und 200° überdestillirten Base gaben 0,628 Grm. Kohlensäure, also 0,1713 Grm. = 59,9 pC. Kohlenstoff und 0,2204 Grm. Wasser, also 0,0245 Grm. = 8,56 pC. Wasserstoff.

Bei der Stickstoffbestimmung erhielt ich aus 0,407 Grm. des zuerst überdestillirten Oeles 0,7056 Grm. Platinsalmiak = 0,0442 Grm. oder 10,8 pC. Stickstoff; und aus 0,235 Grm. des über 150° erhaltenen Desillates 0,385 Grm. Platinsalmiak = 0,0241 Grm. oder 10,3 pC. Stickstoff.

Aus den Resultaten dieser Analysen, von denen keine ohne Ausscheidung von unverbrannten Kohlenstofftheilchen in dem Röhrchen gelungen war, liefs sich also kein Schlufs auf die Formel des erhaltenen Körpers ziehen; daher habe ich das Platindoppelsalz näher untersucht, das ich auf folgende Weise zur Analyse dargestellt habe : Die Base, die durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser ziemlich von Ammoniak befreit war, wurde in Salzsäure gelöst und mit dieser im Wasserbade zur Trockne verdampft. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether wurde dieses erhaltene Salz gereinigt und dann seine wässerige Lösung mit Platinchlorid gefällt. Das auf ein Filter gebrachte, gut ausgewaschene Doppelsalz wurde in heifsem Wasser gelöst, von dem ungelöst gebliebenen Rückstand abfiltrirt und zur Krystallisation erkalten gelassen. Es schied sich in kleinen, ganz unregelmäfsigen Octaëdern ab, unter denen man aber beim genauen Betrachten einer gröfseren Menge unter dem Mikroscop einzelne kleine, durch ihre ganz regelmäfsige Octaëderform characterisirte Kryställchen von Platinsalmiak erkennen konnte; von den Spuren dieses Platinsalmiaks, die übrigens so gering waren, dafs sie auf die Bestimmung des Platingehaltes keinen wesentlichen Einflufs haben konnten, aber die Resultate der Kohlenstoffbestimmungen doch etwas ungenau machen, habe ich das Doppelsalz nicht vollständig befreien können; auch bei einer zweiten Darstellung ist es mir, obwohl ich diese Beobachtung schon gemacht hatte, nicht gelungen, die Verunreinigung durch Spuren von Platinsalmiak zu vermeiden. Wie schon erwähnt, habe ich auch für diese Analysen die Doppelsalze der zwischen 100 und 150° und der zwischen 150 und 200° überdestillirten Theile je für sich dargestellt, und ich will die Resultate der Einfachheit wegen unter I. und II. mittheilen.

I. 0,415 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,345 Grm. Kohlensäure, also 0,094 Grm. = 22,65 pC. Kohlenstoff und 0,1252 Grm. Wasser, also 0,0139 Grm. = 3,34 pC. Wasserstoff.

Ferner gaben 0,731 Grm. 0,624 Grm. Kohlensäure, also 0,1701 Grm. = 23,2 pC. Kohlenstoff und 0,198 Grm. Wasser, also 0,022 Grm. = 3,0 pC. Wasserstoff.

Bei den Platinbestimmungen, die ich in dem oben näher beschriebenen Apparat im Sauerstoffstrom vornahm, verloren 0,2197 Grm. der trockenen Substanz 0,1468, also 66,82 pC. an Gewicht. Demnach ergaben sich 33,18 pC. Platin.

0,276 Grm. verloren ferner 0,1847 Grm. oder 66,84 pC. an Gewicht. Also ergaben sich 33,16 pC. Platin.

II. 0,4207 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,340 Grm. Kohlensäure, also 0,093 Grm. = 22,1 pC. Kohlenstoff und 0,1198 Grm. Wasser, also 0,0133 Grm. = 3,16 pC. Wasserstoff.

1,376 Grm. gaben ferner 1,146 Grm. Kohlensäure, also 0,3126 Grm. = 22,7 pC. Kohlenstoff und 0,3477 Grm. Wasser, also 0,0386 Grm. = 2,8 pC. Wasserstoff *).

0,278 Grm. verloren beim Glühen im Sauerstoffstrom 0,1854 Grm. = 66,54 pC. an Gewicht, woraus 33,46 pC. Platin sich ergaben.

Diese Analysen stimmen, wenn man den Verlust von 1 bis 1½ pC. Kohlenstoff auf Rechnung der kleinen Verunreinigung des Salzes durch Platinsalmiak bringt, auf die Formel $C^{12}H^{8}NCl . Pt . Cl^{2}$.

	Berechnet		Gefunden I.		Gefunden II.	
C^{12}	72	24,08	22,65	23,2	22,1	22,7
H^{8}	8	2,67	3,34	3,0	3,16	2,8
N	14	4,68	—	—	—	—
Cl^{3}	106	35,46	—	—	—	—
Pt	99	33,11	33,18	33,16	33,46	—
	299	100,00.				

*) Diese grofse Menge Substanz war angewandt worden, um eine möglichst genaue Wasserstoffbestimmung zu erhalten.

Für die Base selbst, wenn man sie als ein Ammoniumoxydhydrat betrachtet, folgt daraus die Formel $C^{12}H^{8}N.O.HO$, die sich aus der Formel des Acroleïnammoniaks sehr einfach durch Verlust von 2 Atomen Wasser ableiten läfst, nach der Gleichung :

$$C^{12}H^{11}NO^{4} - 2\,HO = C^{12}H^{9}NO^{2}.$$

Ueber die Einwirkung der Alkohole auf zusammengesetzte Aether;

von *C. Friedel* und *J. M. Crafts* *).

Als wir damit beschäftigt waren, den gemischten, 3 At. Aethyl und 1 At. Amyl enthaltenden Kieselsäureäther durch Einwirkung von Amylalkohol auf das Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers $\left.\begin{matrix} Si \\ 3\,\Theta_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}\Theta_3$ **) darzustellen, bemerkten wir die Bildung einer kleinen Menge einer bei höherer Temperatur siedenden und mehr Kohlenstoff, als jene gemischte Aetherart, enthaltenden Flüssigkeit. Die Reaction schien indessen glatt entsprechend der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} Si \\ 3\,\Theta_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix} \Theta_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} Si \\ 3\,\Theta_2H_5 \\ \Theta_5H_{11} \end{matrix}\right\}\Theta_4 + HCl$$

vor sich gehen zu müssen, ohne Bildung von kohlenstoffreicheren Nebenproducten. Als wir uns die Entstehung eines solchen Productes zu erklären suchten, kamen wir zu der Vermuthung, ein Theil des Amylalkohols könne auf den

---

*) Compt. rend. LVII, 877.

**) Compt. rend. LVI, 592 (diese Annalen CXXVII, 29 f.).

schon gebildeten gemischten Aether einwirken und das Aethyl in der Form von Alkohol eliminiren, unter Bildung einer neuen, 2 At. Aethyl und 2 At. Amyl enthaltenden gemischten Aetherart.

Ein directer Versuch zeigte uns, dafs diefs allerdings der Fall ist. Bei wiederholter Destillation, oder noch besser bei mehrstündigem Erhitzen in zugeschmolzener Röhre auf 160 bis 180°, eines Gemisches von Amylalkohol mit Kieselsäureäther wird, wie wir constatiren konnten, eine erhebliche Menge gewöhnlichen Alkohols frei gemacht. Der Siedepunkt der wenigst flüchtigen Producte erhob sich von dem des kieselsauren Aethyls (165°) bis gegen den des kieselsauren Amyls (324°), und die letzten Portionen ergaben bei der Zersetzung durch ein Alkali Amylalkohol.

Der Kieselsäureäther ist nicht die einzige Aetherart, welche diesen sonderbaren Vorgang stattfinden läfst, dafs ein Alkohol einen zusammengesetzten Aether zersetzt und einen anderen Alkohol frei werden läfst, wie eine Base ein Salz unter Ausscheidung der bisher darin enthaltenen Base zersetzt.

Nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen von zwei Röhren, deren eine wasserfreies Jodamyl mit etwas mehr als 2 Aeq. ganz wasserfreien (über Natrium destillirten) Alkohols und die zweite Jodäthyl mit etwas weniger als 2 Aeq. Amylalkohol enthielt, auf 160 bis 180°, war in beiden Röhren die Ausscheidung einer geringen Schichte Wasser oben auf der Flüssigkeit wahrnehmbar. — Die erste Röhre enthielt auch etwas Aethyloxyd, dessen Bildung nicht auffallend ist, wenn man sich an die vor einigen Jahren von Reynoso veröffentlichten Angaben erinnert, und dann eine Reihe von Producten, deren Siedepunkte bis gegen den des Jodamyls stiegen. Nach mehreren fractionirten Destillationen wurde die ziemlich beträchtliche Portion, welche zwischen 60 und 80° übergegangen war, wiederholt mit Wasser, dann mit

concentrirter Schwefelsäure, dann abermals mit Wasser gewaschen, entwässert und destillirt; man erhielt auf diese Art Jodäthyl, das bei 72 bis 75° siedete und bei der Analyse Zahlen ergab, die den nach der Formel des Jodäthyls sich berechnenden hinlänglich nahe liegen, um über die Identität der analysirten Substanz keinen Zweifel zu lassen. Das Gemische enthielt aufserdem einen Ueberschufs von Jodamyl und vielleicht s. g. gemischten Aethylamyläther. Wir behalten uns vor, auf den letzteren Punkt zurückzukommen, da die Scheidung der Bestandtheile im reinen Zustand aus einem so complicirt zusammengesetzten Gemische nicht ohne Schwierigkeiten ist. — Die zweite Röhre enthielt aufser der geringen Schichte Wasser Flüssigkeiten, deren Siedepunkte zwischen 60 und 150° lagen. Nach mehreren fractionirten Destillationen wurde die zwischen 140 und 150° siedende Portion mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen, entwässert und abermals destillirt; die zuerst und die zuletzt übergehenden Portionen wurden beseitigt, und auf diese Art eine Flüssigkeit erhalten, die constant bei 146° überdestillirte und bei der Analyse Zahlen ergab, die den für das Jodamyl sich theoretisch berechnenden sehr nahe kommen.

Das essigsaure Aethyl verhält sich bei Einwirkung von Amylalkohol in ganz gleicher Weise. Bei dem benzoësauren Aethyl und namentlich bei dem Chloräthyl scheint die Zersetzung viel schwieriger stattzufinden.

Als ganz neutrales oxalsaures Aethyl mit einer äquivalenten Menge Amylalkohol, der durch Destillation über Natrium von Wasser befreit war, während sechsunddreifsig Stunden auf 220 bis 250° erhitzt wurde, strömte bei nachherigem Oeffnen der Röhre ein keine Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gemische von Kohlensäure und Kohlenoxyd aus. Die Flüssigkeit war neutral geblieben: bei der Destillation erhielt man gewöhnlichen Aether, Alkohol (dieser wurde mittelst einer

Lösung von Chlornatrium abgeschieden und durch Destillation über Baryt rein erhalten) und bei höherer Temperatur oxalsaures Aethyl. Das Thermometer stieg dann noch höher, und die letzte Portion destillirte gegen 260°; durch mehrere fractionirte Destillationen wurde ein bei 259 bis 261° siedendes Product abgeschieden, welches genau die Zusammensetzung des oxalsauren Amyls besafs. — Es mufste sich zu gleicher Zeit s. g. gemischter oxalsaurer Aethylamyläther gebildet haben. In der That ging zwischen 215 und 233° eine ziemlich beträchtliche Menge Flüssigkeit über, aber der gemischte Aether liefs sich daraus nicht im Zustande der Reinheit abscheiden; er scheint sich bei wiederholtem Destilliren zu oxalsaurem Aethyl und oxalsaurem Amyl zu spalten. Als die zwischen 230 und 243° siedende Portion während vierundzwanzig Stunden auf 220 bis 250° erhitzt wurde, war bei dem nachherigen Oeffnen der Röhre das Entweichen einer kleinen Menge Gas bemerkbar. Es hatte sich auch eine Spur gewöhnlichen Aethers gebildet, und drei fractionirte Destillationen reichten hin, eine erhebliche Menge zweier Flüssigkeiten, einer bei 180 bis 190° siedenden (oxalsaures Aethyl) und einer bei 215 bis 262° siedenden (oxalsaures Amyl) von einander zu scheiden. Die Zersetzung war noch nicht vollständig, aber viel weiter vorgeschritten.

Aus den hier dargelegten Thatsachen geht hervor :

1) Die Alkohole wirken auf die von anderen Alkoholen abgeleiteten zusammengesetzten Aether ein und lassen diese letzteren Alkohole daraus frei werden;

2) Diese Einwirkung ist keine specifische oder auf einer gröfseren Verwandtschaft eines Alkohols zu einer Säure beruhende, sondern scheint eher eine Massenwirkung zu sein;

3) Die Aether, welche durch Wasser leicht zersetzt werden, eignen sich auch am Besten zu dieser Zersetzung durch Alkohole. Beide Arten von Einwirkung sind somit wohl verwandter Natur.

Einige Beobachtungen über Tartramid und Tartraminsäure;

von *Karl Grote* aus Braunschweig*).

Bei der Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Weinsäureäther entstehen nach der kurzen Mittheilung von Demondesir (Compt. rend. XXXIII, 227) zuerst *Tartramethan* (Tartraminsäureäther) und hierauf *Tartramid*, welche von Pasteur krystallographisch und optisch näher bestimmt wurden. Demondesir hat seine Versuche nicht im Detail beschrieben und es sind auch, so viel mir bekannt, keine weiteren Untersuchungen darüber veröffentlicht worden, so dafs folgende Mittheilungen einzelnes Neue enthalten dürften.

Läfst man concentrirtes wässeriges Ammoniak auf Weinsäureäther bei 100° in zugeschmolzenen Röhren einwirken, so entstehen je nach der Dauer der Einwirkung weinsaures und tartraminsaures Ammoniak in verschiedenen Mengen, aber kein Tartramid. Dieses erhält man am Besten, indem man trockenes Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Weinsäureäther bis zur vollständigen Sättigung einleitet. Beim Erkalten scheidet sich das Tartramid in concentrisch-gruppirten Nadeln aus und wird durch Umkrystallisiren in grofsen, schönen, von Pasteur**) näher beschriebenen Krystallen erhalten, deren Elementaranalyse die von Demondesir aufgestellte Formel $C_8H_8O_8N_2$ bestätigte.

*) Die folgenden Arbeiten der Herren K. Grote, J. Erdmann und H. Strecker wurden theils im Winter 1862 auf 1863, theils im Sommer 1863 in meinem Laboratorium ausgeführt.

A. Strecker.

**) Ann. chim. phys. [3] XXXVIII, 437; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1852, S. 416.

Mit *Quecksilberoxyd* geht das Tartramid eben so wie das Acetamid eine Verbindung ein; eine concentrirte Lösung löst in der Wärme Quecksilberoxyd in ziemlicher Menge und die Verbindung scheidet sich schon aus der heifsen Lösung pulverig, beim Erkalten aber in deutlich krystallinischen Krusten aus. Das *Quecksilber-Tartramid* ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure leicht löslich; Kali bewirkt in dieser Lösung einen Niederschlag, der durch reducirtes Quecksilber sich rasch grau färbt. Zwei verschiedene Proben gaben :

0,351 Grm. in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt gaben 0,201 Schwefelquecksilber, bei 100° getrocknet, = 49,4 pC. Hg.

0,480 Grm. in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt gaben 0,281 Schwefelquecksilber, bei 100° getrocknet, = 50,4 pC. Hg.

Wenn in 2 Mol. Tartramid 3 H durch 3 Hg ersetzt werden, so enthielte die Verbindung 50,6 pC. Quecksilber.

Eine Verbindung mit Silberoxyd konnte nicht erhalten werden, da das Silber zu rasch reducirt wurde; eben so keine dem Aethylacetamid entsprechende Aethylverbindung. Das Quecksilberoxyd-Tartramid wurde mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° erhitzt und dabei gehalten, bis die Zersetzung beendet war. Das überschüssige Jodäthyl wurde abdestillirt und der Rückstand mit Wasser ausgezogen; die Lösung hinterliefs beim Verdampfen ausgezeichnet schöne Krystalle von dem Ansehen des Tartramids und eine Verbrennung ergab auch vollständig die Zusammensetzung desselben. Daneben hatte sich eine bedeutende Menge von Quecksilberäthyljodür gebildet.

Verbindungen mit anorganischen Säuren konnten nicht erhalten werden.

Die Gemenge von Weinsäureäther und wässerigem Ammoniak hinterliefsen beim Verdunsten zwei verschiedene Salze, ein weiches, efflorescirendes und ein anderes in harten Kru-

sten am Boden der Schale, die leicht mechanisch getrennt werden konnten. Beide lassen, mit Chlorcalciumlösung und Kalkwasser versetzt, ein Kalksalz auskrystallisiren, das efflorescirende rascher als das andere. Das aus dem efflorescirenden ausgeschiedene Kalksalz ist kleinkrystallinisch, in Wasser unlöslich; es ergab sich bei der Analyse als *weinsaurer Kalk*; jenes Salz war also *weinsaures Ammoniak*.

Das andere Kalksalz schied sich erst nach längerem Stehen ab in grofsen tetraëdrischen Krystallen. Es ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, aus Wasser leicht und schön wieder auskrystallisirend.

Die Analyse ergab :

0,383 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,1880 HO und 0,3015 CO_2, entsprechend 21,47 pC. C und 5,37 pC. H.

0,2485 Grm. gaben 0,0785 $Ca\dot{\ddot{S}}$ = 9,3 pC. Ca.

0,4180 Grm. mit Natronkalk verbrannt gaben 0,1910 Platin = 6,39 pC. N.

Das Salz ist also *krystallisirter tartraminsaurer Kalk* :

	berechnet		gefunden
C_8	48	21,6	21,47
H_{12}	12	5,4	5,37
Ca	20	9,1	9,30
N	14	6,3	6,39
O_{16}	128	—	—
	222.		

0,982 Grm. hinterliefsen bei 100° getrocknet 0,7500 Grm., entsprechend einem Verlust von 23,62 pC. aq. = 6 Aeq., welche 24,3 pC. verlangen.

Die Formel des krystallisirten Salzes ist also :

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ H_2 \\ Ca \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix} + 6\,aq.$$

Laurent beschreibt dieses Salz als in Wasser löslich, mit Alkohol einen in der Hitze zusammenballenden Niederschlag gebend.

Die *reine Säure* wurde aus dem Kalksalze durch Fällen mit Oxalsäure, Digeriren mit Bleioxydhydrat, Ausfällen des Bleies durch Schwefelwasserstoff und Verdunsten bei möglichst niedriger Temperatur als unkrystallisirbarer Syrup *) in nicht zur Analyse geeigneter Form erhalten und defshalb zur Darstellung einiger Salze verwandt.

Das *Bleisalz* wurde durch Digestion mit Bleioxydhydrat bis zur neutralen Reaction erhalten. Das Filtrat trübt sich rasch an der Luft durch Ausscheidung eines basischen Salzes, wefshalb schnell zu operiren und das Concentriren im Vacuum vorzunehmen ist. Hierbei zerfällt die neutrale Lösung in ein sich ausscheidendes basisches und ein gelöst bleibendes saures Salz; das neutrale Salz konnte nicht erhalten werden. Das ausgeschiedene basische Salz enthielt 61,81 pC. Pb.

Die Lösung des Kalksalzes mit essigsaurem Blei versetzt, läfst beim Abdampfen das Kalksalz unverändert auskrystallisiren; auf Zusatz von Ammoniak zu dieser Lösung fällt ein basisches Salz nieder, das 68,81 und 68,46 pC. Pb in zwei verschiedenen Proben enthielt, was mit der Formel $C_8H_4Pb_3NO_{10}$ übereinstimmt, welche 68,0 pC. Pb verlangt.

Das *Barytsalz*, durch Neutralisiren der Säurelösung mit kohlensaurem Baryt erhalten, bildet beim Verdampfen krystallinische Krusten, die bei 100° getrocknet 14,2 pC. Wasser verloren und dann 26,9 pC. Ba enthielten; bei 150° getrocknet enthielt es 30,45 pC. Ba.

Die Formel $C_8H_6BaNO_{10} + 8$ aq. entspricht nach Verlust von 4 aq. = 12,5 pC. 27,05 pC. Ba; vollständig wasser-

*) Pasteur (Ann. chim. phys. [3] XXXVIII, 454) hat eine Krystallbeschreibung der Tartraminsäure gegeben; da er die Substanz aber nicht analysirt hat, so wäre eine Verwechselung mit einem anderen Körper nicht unmöglich.

frei 31,6 pC. Ba. Das Barytsalz verliert von seinen 8 aq. also bei 100⁰ die Hälfte.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäureäther bilden sich also *Tartramid*, *Tartraminsäure* und *Weinsäure*, die beiden letzteren in wässeriger Lösung und zwar in wechselnden Mengen. Bei einer Dauer von zwei Tagen, bei 100⁰ erhält man Weinsäure und Tartraminsäure ungefähr zu gleichen Theilen; bei längerer Einwirkung entsteht immer mehr Weinsäure. Bei einer Dauer von acht Tagen war keine Spur von Tartraminsäure mehr vorhanden. Auch bei gewöhnlicher Temperatur findet diese Zersetzung des tartraminsauren Ammoniaks in weinsaures Ammoniak statt, wenn auch langsamer.

Ueber die Zusammensetzung des Cystins;

von *Demselben.*

Die Zusammensetzung des Cystins ist trotz verschiedener Analysen noch nicht genau festgestellt. Thaulow giebt ihm nach seinen Analysen die Formel $C_6H_6NS_2O_4$, welche Gmelin in seinem Lehrbuch in $C_6H_7NS_2O_4$ verändert, die wegen der geraden Summe der Wasserstoff- und Stickstoffatome mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Thaulow fand bei seiner Analyse 5,12 pC. H und 25,51 pC. S, während die von ihm aufgestellte Formel 5,0 pC. H und 26,66 S, die von Gmelin aufgestellte aber 5,78 pC. H und 26,45 pC. S verlangt. Er giebt selbst zu, dafs bei seiner Schwefelbestimmung ein Verlust habe geschehen können, da er die Zersetzung mit Salpetersäure in einer Schale vornahm.

Im Besitz eines Cystinsteines habe ich die Analysen wiederholt; derselbe wurde in Ammoniak gelöst, wobei nur eine geringe Menge einer faserigen Masse zurückblieb, und schied beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure die characteristischen sechsseitigen Krystalltafeln aus.

0,2045 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,2255 Grm. CO_2 und 0,10725 Grm. HO, entsprechend 30,07 pC. C und 5,83 pC. H.

0,21775 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt gaben 0,42225 Grm. $BaOSO_3$ = 26,6 pC. S.

Es ist hiernach unzweifelhaft, dafs bei der Analyse von Thaulow ein Verlust von Wasserstoff stattfand, und dafs die Formel des Cystins $C_6H_7NS_2O_4$ ist, welche sich in folgender Weise mit den Analysen vergleicht :

	Berechnet		Gefunden		
			Thaulow	Marchand	Grote
C_6	36	29,75	30,01	—	30,07
H_7	7	5,78	5,10	—	5,83
N	14	11,57	11,00	11,88	—
S_2	32	26,45	25,51	25,55	26,60
O_4	32	26,45	—	—	—
	121.				

Bemerkungen über die Azelsäure;

von *Demselben.*

Als Arppe seine letzten Untersuchungen über die Oxydationsproducte der fetten Oele veröffentlichte *), war auch ich mit derselben Arbeit beschäftigt; ich kam im Allgemeinen

*) Diese Annalen CXXIV, 86.

zu denselben Resultaten, fand jedoch einige Abweichungen bei einigen Salzen und verfolgte bei der Darstellung der Azelsäure eine andere Methode, wefshalb ich mir erlaube, im Folgenden einige Beobachtungen mitzutheilen.

Zunächst die Oxydation des Ricinusöls betreffend, ist es zweckmäfsiger, gerade umgekehrt wie Arppe angiebt zu verfahren. Zu der in einer geräumigen Retorte erwärmten concentrirten Salpetersäure läfst man das Ricinusöl durch ein Trichterrohr fliefsen, das unter dem Trichter ein Caoutchoucrohr mit Quetschhahn trägt; man kann auf diese Weise das Oel sehr langsam einfliefsen lassen und die Einwirkung wird nie zu stürmisch. Man setzt so lange Ricinusöl zu, als es noch zersetzt wird, destillirt dann die meiste Salpetersäure ab und verdampft dann möglichst weit in einer Porcellanschale. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene körnige Masse wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser von den leichtlöslichen Oxydationsproducten befreit; die Trennung der schwerlöslichen Säuren gelingt sehr gut durch fractionirte Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mittelst Chlorcalcium in der Hitze. Die ersten Niederschläge geben beim Zersetzen mit Salzsäure reine Azelsäure, die späteren enthalten noch ziemlich viel davon, aber gemengt mit der körnigen Korksäure, von der sie sich aber leicht durch fractionirte Krystallisation trennen kann. Aus einer heifsen wässerigen Lösung beider krystallisirt beim Erkalten zuerst die Azelsäure aus, später erst die Korksäure; löst man ein Gemenge beider in Wasser in der Wärme und läfst langsam abkühlen, so kann man die sich ausscheidende Azelsäure, noch ehe die körnige Säure auskrystallisirt, rasch trennen und bekommt sie so ganz rein oder nur sehr wenig verunreinigt; ein zweites Umkrystallisiren liefert sie dann ganz rein. Um sicher in Bezug auf die Reinheit der verschiedenen so erhaltenen Producte zu sein, bestimmt man den Schmelzpunkt, der bei reiner Säure 106° ist.

Die Eigenschaften sind von Arppe sehr genau angegeben; die so erhaltene Säure zeigte vollständig dieselben, nur die Löslichkeit in Wasser fand ich abweichend, nämlich 1 Theil in 389 Theilen Wasser von 10° C., während nach Arppe dazu etwa 700 Thl. bei 15° erforderlich sind. Die Löslichkeit wurde bestimmt durch Versetzen mit überschüssiger titrirter Natronlauge, Abdampfen und Zurücktitriren mit Schwefelsäure. — Beim Kochen ist die Säure in *jedem Verhältnifs* in Wasser löslich, offenbar, weil die geschmolzene Säure mit Wasser mischbar ist.

Bei den Salzen wurden einige von Arppe abweichende Angaben gefunden.

Barytsalz. — Neutralisirt man eine heifse concentrirte Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt, so fällt wasserfreier azelsaurer Baryt als körniges Pulver nieder, der sich in viel Wasser beim Kochen löst und bei langsamem Verdunsten mit 2 Aeq. Krystallwasser auskrystallisirt.

0,2755 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0,1865 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 39,83 pC. Ba.

0,1975 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0,1325 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 39,5 pC. Ba.

2,215 Grm. verloren bei 100° 0,125 aq. = 5,6 pC.

		gefunden	
$C_{18}H_{14}Ba_2O_8$ + 2 aq. =	40,2 pC. Ba	39,83	39,5
	5,27 pC. aq.	5,6	—

Das beim Neutralisiren in der Hitze ausgeschiedene Salz gab :

0,315	0,228 $\dot{Ba}\ddot{S}$	=	42,58 pC. Ba.
1,0065	0,7225 $\dot{Ba}\ddot{S}$	=	42,23 pC. Ba.
$C_{18}H_{14}Ba_2O_8$ verlangt			42,4 pC. Ba.

Silbersalz. — Arppe giebt dasselbe wasserfrei an; bei 100° getrocknet enthält es noch 1 Aeq. aq., das bei 150° fortgeht.

Bei 100° getrocknet gaben :

0,4620 Grm. 0,242 Ag = 52,38 pC. Ag.

0,5285 Grm. 0,278 Ag = 52,60 pC. Ag.
0,8385 Grm. verloren bei 150° 0,0175 aq. = 2,09 pC.
0,2305 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,1225 Ag = 53,2 pC. Ag.
$C_{18}H_{14}Ag_2O_8$ + 1 aq. = 52,5 pC. Ag und 2,18 pC. aq.
$C_{18}H_{14}Ag_2O_8$ = 53,7 pC. Ag.

Sehr characteristisch ist das Verhalten der Azelsäure gegen Kalksalze. Versetzt man eine Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak mit Chlorcalciumlösung, so entsteht selbst in der ziemlich concentrirten Lösung in der Kälte kein Niederschlag; sobald man aber zum Kochen erhitzt entsteht ein in kaltem und kochendem Wasser sehr schwerlöslicher krystallinisch-blätteriger Niederschlag.

In welchen Beziehungen die *Anchoïnsäure* (Buckton) oder die *Lepargylsäure* (Wirz) zur Azelsäure stehen, habe ich nicht untersucht. Dagegen habe ich mich durch Versuche überzeugt, dafs die *Ipomsäure* (Mayer), deren Schmelzpunkt (105°) fast genau mit dem der Azelsäure übereinkommt, in der Zusammensetzung von letzterer Säure unterschieden ist, indem die Analyse derselben zur Formel $C_{20}H_{18}O_8$ führte, die schon Mayer gefunden hatte.

Es scheint daher, dafs auch in der Reihe der Säuren von der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n-2}O_8$ ähnliche Isomerien vorkommen, wie in der Reihe der aromatischen Säuren. Für die Brenzweinsäure und Lipinsäure, sowie für die Brenzölsäure und Ipomsäure ist die Isomerie erwiesen, und bei der Azelsäure und Lepargylsäure findet vielleicht ein ähnliches Verhältnifs statt.

Ueber eine neue Base aus Valeral-ammoniak;

von *Julius Erdmann.*

Das krystallisirte Valeraldehyd-Ammoniak, nach den Analysen von Hermann Strecker $NH_3 . C_5H_{10}O + 14$ aq., schmilzt beim Erwärmen im Wasserbade und trennt sich dabei in zwei Schichten, deren obere wasserfreies Valeraldehyd-Ammoniak ist, während die untere aus Wasser besteht. Beim Erkalten erstarrt die obere Schichte krystallinisch. Erhitzt man dagegen in zugeschmolzenen Röhren auf 130° C. im Luftbade ungefähr sechs bis acht Stunden, so tritt zunächst das Valeral aus der Verbindung heraus und vereinigt sich bei höherer Temperatur zum gröfsten Theil mit Ammoniak zu einer Base. Dafs der Procefs wirklich so verläuft, wurde experimentell nachgewiesen. Erhitzt man Valeralammoniak anhaltend in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade, so erhält man nur sehr wenig Base, dagegen den gröfsten Theil des Valerals im freien Zustande. Dieselbe Base wird ebenfalls erhalten, wenn man direct concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit Valeral bei der oben angegebenen Temperatur erhitzt. Zur Darstellung derselben verfährt man nach folgender Methode.

Die oben aufschwimmende ölige Schicht wird von der unteren ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt und mit Wasser destillirt, um das noch nicht in Verbindung eingetretene Valeral (und etwa beigemengtes Fuselöl) zu entfernen. Der in der Retorte zurückbleibende schwerflüchtige Theil wird in einem mit Wasser gefüllten Cylinder gesammelt und vermittelst einer Pipette abgehoben. Vermischt man die so erhal-

tene Base mit concentrirter Salzsäure, so löst sie sich unter starker Erwärmung auf, wobei nur eine geringe Menge ölartiger Tropfen ungelöst bleiben. Aus der Lösung scheiden sich beim längeren Stehen Krystallkrusten ab, die auf folgende Weise gereinigt werden. Auf einem Filter gesammelt werden sie zunächst durch Auswaschen mit etwas Wasser von der anhängenden Salzsäure befreit und dann zwischen Filtrirpapier geprefst, um die Mutterlauge zu entfernen. Hierauf löst man sie in Alkohol und concentrirt die vorher filtrirte Lösung auf dem Wasserbade. Beim Erkalten und längeren Stehen der eingedampften Flüssigkeit scheidet sich das salzsaure Salz ab. Auf diese Weise erhält man nur noch wenig gefärbte Krystalle, die mit einem ölartigen Körper durchtränkt sind. Das Oel konnte leicht durch wiederholtes Waschen mit Aether entfernt werden, bis schliefslich die Krystalle schneeweifs zurückblieben. Das Waschen mit Aether mufs so lange fortgesetzt werden, bis derselbe nicht mehr gefärbt wird. Das gereinigte Salz wurde im Vacuum neben Schwefelsäure getrocknet und nachdem das Gewicht desselben nicht mehr abnahm der Analyse unterworfen. Aus den Resultaten der verschiedenen Bestimmungen berechnet sich die Formel $\Theta_{15}H_{34}N\Theta_{3}Cl$.

0,1915 Grm. Substanz gaben 0,411 Grm. Kohlensäure, und 0,19925 Grm. Substanz gaben 0,418 Kohlensäure.

Im Mittel wurden 57,87 pC. Kohlenstoff gefunden.

0,1915 Grm. Substanz lieferten 0,18875 Grm., und 0,19925 Grm. Substanz gaben 0,193 Grm. Wasser.

Im Mittel 10,85 pC. Wasserstoff.

0,19875 Grm. Substanz gaben nach dem Verfahren von Varrentrapp und Will 0,00896 Stickstoff.

0,223 Grm. Substanz gaben 0,10838 Chlorsilber.

	Theorie		Gefunden
C_{15}	180	57,78	57,87
H_{34}	34	10,91	10,85
N	14	4,49	4,50
O_3	48	15,40	14,77
Cl	35,5	11,39	12,01
	311,5	99,97	100,00.

Aus der Mutterlauge, wo die ursprünglich erhaltene Base mit Salzsäure vermischt wurde und das salzsaure Salz herauskrystallisirte, läfst sich durch folgende Behandlung die noch in Lösung befindliche Base gewinnen. Man schüttelt wiederholt mit Aether und entfernt denselben, bis er sich nicht mehr gelblich färbt. Die Operation hat den Zweck, die öligen Nebenproducte zu entfernen. Versetzt man die auf diese Weise gereinigte Lösung der salzsauren Base im Ueberschufs mit Ammoniak und schüttelt wieder mit Aether, so enthält derselbe die freie Base, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibt. — Da es nicht unwahrscheinlich schien, dafs der freien Base die Formel $C_{15}H_{27}N$ entspreche, sie also sauerstofffrei wie das *Amarin* sei, welches auf ähnliche Weise aus dem Hydrobenzamid entsteht, so wurde zunächst der etwaige Wassergehalt des Salzes zu bestimmen versucht. Die Substanz verlor bei 100° C. 35,26 pC., was, wenn die Abnahme von Wasser herrührte, etwa 12 Aequivalenten entsprechen würde, was unmöglich ist. Es war also eine Zersetzung erfolgt, und zwar hatte sich Salmiak gebildet und ein in Aether löslicher Körper. — Aus dem reinen salzsauren Salz kann durch gelindes Erwärmen mit wässerigem Ammoniak die Base leicht abgeschieden werden. Zuerst trübt sich die Flüssigkeit und gleich darauf vereinigen sich die suspendirten Oeltropfen zu einer oben aufschwimmenden Schicht. Die im Vacuum entwässerte Base stellt ein dickflüssiges, fast ungefärbtes Oel dar, von schwachem, eigenthümlichem Ge-

ruch. Erwärmt entwickelt sie einen stärkeren, stechenden Geruch, und versucht man sie zu destilliren, so zersetzt sie sich theilweise unter Entwickelung von Ammoniak. Je reiner die Base ist, desto weniger wird sie bei der Destillation zersetzt. Der Siedepunkt ist nicht constant. Das specifische Gewicht wurde zu 0,879 bei 22° C. gefunden. Sie reagirt stark alkalisch, ist in Wasser nur sehr wenig, jedoch in Aether und Alkohol sehr leicht löslich. Eigenthümlich ist das Verhalten der Base, nur sehr schwierig krystallisirbare Salze zu geben, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden und wieder mit Säuren vereinigt wird. Nach den Resultaten der Verbrennung berechnet sich die Formel $G_{15}H_{33}NO_3$.

0,2055 Grm. Substanz gaben 0,4915 Grm. Kohlensäure und 0,219 Grm. Wasser.

	Theorie		Gefunden
G_{15}	180	65,45	65,22
H_{33}	33	12,00	11,84
N	14	—	—
O_3	48	—	—
	275.		

Ferner wurde das Platindoppelsalz untersucht und wie folgt dargestellt. Zu der filtrirten alkoholischen Lösung des reinen salzsauren Salzes wurde im Ueberschufs Platinchlorid zugesetzt und dann Wasser, wodurch das Doppelsalz als harzartige Masse herausgefällt wurde. Das so resultirende Salz mufste wiederholt mit Wasser gewaschen werden, um es vom anhängenden Platinchlorid zu reinigen, und konnte dann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Es krystallisirt in gelbrothen Körnern. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes führte zu der Formel

$$G_{15}H_{34}NO_3Cl + PtCl_2.$$

Die Substanz wurde im Luft- und Sauerstoffstrome verbrannt und zugleich eine Platinbestimmung damit verbunden.

0,302 Grm. Substanz gaben 0,413 Grm. Kohlensäure, 0,20225 Grm. Wasser und 0,0635 Grm. Platin.

	Theorie		Gefunden
C_{15}	180	37,38	37,29
H_{34}	34	7,06	7,44
N	14	—	—
O_3	48	—	—
Pt	99	20,56	21,02
Cl_3	106,5	—	—
	481,5.		

Mit Jodäthyl vereinigt sich die Base schwierig. Bringt man sie damit in zugeschmolzenen Röhren zusammen und erhitzt etwa drei bis vier Stunden bis zu 126° C. im Luftbade, so tritt eine theilweise Vereinigung ein. Um das Product zu gewinnen, verjagt man zunächst das überschüssige Jodäthyl und löst den Rückstand in Alkohol. Zu der alkoholischen Lösung setzt man frisch gefälltes Silberoxyd und filtrirt vom ausgeschiedenen Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd ab. Nachdem der Alkohol im Wasserbade verdunstet ist, zieht man den Rückstand mit kaltem Wasser aus, worin sich eine stark bitter schmeckende, alkalisch reagirende Base löst. Beim Eindampfen im Wasserbade wurde sie als gelbliches weiches Harz erhalten. Da sie nicht krystallisirte und nicht hinreichend rein erschien, konnte sie nicht analysirt werden.

Was die Entstehungsweise der Base (aus Valeralammoniak erhalten) betrifft, so erklärt sie sich leicht nach folgender Gleichung :

$$3\,C_5H_{10}O + NH_3 = C_{15}H_{33}NO_3.$$

Sie ist dem (noch nicht dargestellten) Triamylenoxydammoniak isomer und läfst sich als Triamylidenoxydammoniak oder Trioxamyliden bezeichnen und würde die rationelle Formel nach demselben Typus geschrieben werden, wie das Triäthylenoxydammoniak.

Triäthylenoxydammoniak
$$\left.\begin{array}{r} \overset{''}{C_2H_4} \\ \overset{''}{C_2H_4} \\ \overset{''}{C_2H_4} \\ H_3 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ O_3 \end{array}$$

Triamylidenoxydammoniak
$$\left.\begin{array}{r} \overset{''}{C_5H_{10}} \\ \overset{''}{C_5H_{10}} \\ \overset{''}{C_5H_{10}} \\ H_3 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ O_3 \end{array}$$

Mit Salzsäure vereinigt sich das Triamylidenoxydammoniak ohne Abscheidung von Wasser.

$$\left.\begin{array}{r} \overset{''}{C_5H_{10}} \\ \overset{''}{C_5H_{10}} \\ \overset{''}{C_5H_{10}} \\ H_3 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ O_3 \end{array} + HCl.$$

Es verhält sich in dieser Hinsicht wie die Ammoniakbasen und da es mit Jodäthyl eine in Wasser lösliche Base giebt, wahrscheinlich eine Ammoniumbase, kann man es als eine tertiäre Monaminbase betrachten. — Man kann auch den Sauerstoff innerhalb des Radicals annehmen; dann würde schon durch den Typus der Character einer Nitrilbase besser ausgedrückt, und aus folgendem Schema die rationelle Constitution zu ersehen sein :

$$\left.\begin{array}{r} C_5H_{11}O \\ C_5H_{11}O \\ C_5H_{11}O \end{array}\right\} N.$$

Da die Monaminbasen sich wie Ammoniake verhalten, läfst sich erwarten, dafs sie sich ebenfalls mit Valeral vereinigen und würde diese Vereinigung stets durch Zusammentreten von drei Moleculen Valeral mit einem Molecul Base stattfinden, so liefse sich durch Zusammenbringen von Valeral mit den Amidbasen der einsäurigen Alkohole eine neue homologe Reihe sauerstoffhaltiger Basen schaffen, z. B.:

$$\underset{\text{Valeral}}{3\,C_5H_{10}O} + \underset{\text{Methylamin}}{CH_5N} = C_{16}H_{35}NO_3$$

$$\underset{\text{Valeral}}{3\,C_5H_{10}O} + \underset{\text{Aethylamin.}}{C_2H_7N} = C_{17}H_{37}NO_3$$

Bringt man Anilin mit Valeral bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so vereinigt es sich damit unter starker Wärmeentwickelung. Entfernt man das überschüssige Anilin mit Salzsäure und befreit das sich abscheidende Oel durch Waschen mit Wasser von der Säure, so erhält man nach Entfernung des Wassers einen unkrystallisirbaren, harzartigen Körper. Wie aus der Gewinnung zu ersehen ist, besitzt dieses Product keine basischen Eigenschaften, es vereinigt sich nicht mit Säuren.

Ueber einige Verbindungen des Valeraldehyds;

von *Hermann Strecker.*

Das zu den folgenden Versuchen dienende Valeraldehyd wurde nach der bekannten Methode durch Einwirkung einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Amylalkohol bereitet, durch kohlensaures Natron von Baldriansäure getrennt und zur völligen Reinigung in die krystallinische Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron übergeführt. Diese wurde durch Auswaschen mit Aether von anhängenden ölartigen Körpern befreit, und endlich durch Destillation mit kohlensaurem Natron und Wasser das Aldehyd abgeschieden.

Ich stellte mir daraus zuerst die Ammoniakverbindung dar, über welche frühere Versuche zu sehr verschiedenen Resultaten geführt haben. Nach Parkinson *) erhält man

---

*) Diese Annalen XC, 114.

durch Einleiten von Ammoniakgas in Valeral eine syrupdicke Flüssigkeit, in der sich nach mehrwöchentlichem Stehen nadelförmige Krystalle bilden, die an der Luft zerfliefsen. Ebersbach *) dagegen stellte eine krystallinische Ammoniakverbindung dar, indem er Valeral mit dem tausendfachen Volum Wasser vermengte und wenig Ammoniak zufügte.

Meine Versuche ergaben Folgendes : Schüttelt man *reines* Valeral mit concentrirtem wässerigem Ammoniak, so erstarrt es nach wenigen Minuten zu einer krystallinischen Masse von wasserhaltigem Valeraldehyd-Ammoniak. Wird dagegen das rohe, nur von Baldriansäure befreite Valeraldehyd mit wässerigem Ammoniak geschüttelt, so bemerkt man anfangs keine Veränderung; nach längerem oder kürzerem Stehen bilden sich aber farblose, wasserhelle Krystalle, zuweilen von beträchtlicher Gröfse. Es war nicht möglich, sie mit dem Reflexionsgoniometer zu messen, da sie aus der Flüssigkeit herausgenommen sehr bald, fast augenblicklich beim Berühren mit der Hand, undurchsichtig milchweifs werden und ihren Glanz verlieren. Sie erschienen als Rhomboëder von etwa $92^1/_2{}^0$.

Beim Erwärmen schmelzen sie leicht und bilden zwei Schichten, deren obere beim Erkalten in feinen verwirrten Krystallnadeln erstarrt, während die untere nur Wasser ist.

Die Analyse der glänzenden Krystalle zeigte, dafs sie *wasserhaltiges* Valeraldehyd-Ammoniak sind, von der Formel :

$$C_{10}H_{10}O_2 . NH_3 + 14 aq.,$$

während die durch Schmelzen daraus dargestellten Krystalle Valeraldehyd-Ammoniak sind.

Die Analyse der wasserhaltigen Krystalle ergab Folgendes :

---

*) Diese Annalen CVI, 262.

I. 0,5120 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,4925 Grm. Kohlensäure und 0,5430 Grm. Wasser.

0,504 Grm. gaben 0,493 Grm. Platinsalmiak und dieser 0,220 Grm. Platin.

Die durch Schmelzen erhaltenen wasserfreien Krystalle lieferten :

II. 0,3043 Grm. Substanz 0,6555 Grm. Kohlensäure und 0,3390 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden I.
C_{10}	60	26,2	26,2
H_{27}	27	11,8	11,8
N	14	6,1	6,2
O_{16}	128	55,9	—
	229	100,0	

	Berechnet		Gefunden II.
C_{10}	60	58,3	58,7
H_{13}	13	12,1	12,3
N	14	—	—
O_2	16	—	—
	103.		

In Wasser sind die Krystalle unlöslich, in Alkohol oder Aether lösen sie sich leicht. Aus letzterer Lösung scheiden sie sich beim Verdunsten wieder krystallinisch ab.

Das Valeraldehyd-Ammoniak besitzt die Eigenschaften einer leicht zersetzbaren Base. In verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löst es sich leicht auf und durch Zusatz von Ammoniak wird die ursprüngliche Verbindung wieder abgeschieden, wobei die Flüssigkeit zuerst milchig getrübt erscheint, sich aber rasch unter Bildung farbloser Krystalle klärt.

Beim Verdunsten der salzsauren Lösung hinterbleiben blätterige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die jedoch mit etwas Salmiak vermengt sind. Ich habe daher die Krystalle nicht analysirt, aber mich überzeugt, dafs sie Salzsäure, Valeraldehyd und Ammoniak enthalten.

Das Valeraldehyd ist mit dem in der Galle enthaltenen *Cholin* $C_{10}H_{13}NO_2$ isomer, aber letzteres zersetzt sich durchaus nicht leicht. Aehnlich wie das Aethylenoxyd und Amylenoxyd mit Ammoniak sich zu Basen vereinigen, sind daher

auch die isomeren Aldehyde im Stande, solche, jedoch leicht in ihre näheren Bestandtheile zerfallende Basen zu bilden.

Die alkoholische Lösung von Valeraldehyd-Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen pulverigen Niederschlag, der sich beim Stehen in der Kälte nur sehr langsam schwärzt. In verdünnter Salpetersäure ist er in der Wärme leicht löslich.

Erwärmt man Valeraldehyd-Ammoniak mit wässeriger Blausäure, so erhält man eine milchig getrübte Flüssigkeit, die beim Erkalten lange farblose Nadeln abscheidet, öfters untermischt mit Oeltropfen. Filtrirt man die wässerige Flüssigkeit ab und prefst den auf dem Filter gebliebenen Rückstand zwischen Fliefspapier aus, so bleibt eine seideglänzende weifse Krystallmasse, die in Aether leicht löslich ist und beim Verdunsten der Lösung leicht wieder krystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 61 bis 62° und bilden sich beim Erkalten wieder. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{36}H_{33}N_5$, wie folgende Bestimmungen ergaben :

0,2515 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,6220 Grm. Kohlensäure und 0,2403 Grm. Wasser.

0,1992 Grm. mit Natronkalk verbrannt gaben 0,3160 Grm. Platin.

	Berechnet		Gefunden
C_{36}	216	67,7	67,4
H_{33}	33	10,3	10,6
N_5	70	22,0	22,5
	319	100,0.	

Die Entstehung dieser Substanz erklärt sich nach der Gleichung :

$$3\,C_{10}H_{10}O_2 + 3\,C_2NH + 2\,NH_3 = C_{36}H_{33}N_5 + 6\,HO.$$

Diese Verwandlung hat Aehnlichkeit mit derjenigen, welche Benzoylwasserstoff und ähnliche Verbindungen durch Behandlung mit Ammoniak erleiden, und ich werde später zeigen, dafs auch der Aldehyd der Essigsäure dieselbe Umsetzung erfährt.

Die neue Verbindung besitzt entschieden basische Eigenschaften. Wird sie in ätherischer Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheiden sich sogleich farblose glänzende Nadeln aus, welche das salzsaure Salz der Base darstellen, von der Formel : $C_{36}H_{33}N_5 . HCl$, wie folgende Verbrennung zeigt :

0,3460 Grm. gaben 0,7780 Grm. Kohlensäure und 0,298 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{36}	60,8	61,3
H_{34}	9,6	9,6
N_5	—	—
Cl	10,0	—

Der Chlorgehalt des Salzes liefs sich durch Ausfällen mit salpetersaurem Silberoxyd nicht scharf bestimmen, weil eine allmälige Zersetzung unter Bildung von Cyansilber erfolgte.

0,3170 Grm. desselben gaben 0,155 Grm. Silberniederschlag, welchem etwa 12 pC. Chlor entsprechen würden, wenn er blofs aus Chlorsilber bestanden hätte. Es war aber, wie die Reduction desselben mit Zink zeigte, schon etwas Cyansilber beigemengt.

Eine zweite Bestimmung ergab von 0,378 Grm. Substanz 0,1640 Grm. Chlorsilber oder 10,5 pC. Chlor.

Das chlorwasserstoffsaure Salz ist in Wasser schwerlöslich, besonders bei Gegenwart von freier Säure. Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure löst es sich unter Zersetzung auf, und beim Eindampfen erhält man ein Gemenge von Salmiak und salzsaurem Leucin.

Es scheint daher nicht unwahrscheinlich, dafs bei der Bildung des Alanins und Leucins durch Kochen einer Mischung von Blausäure und der Ammoniakverbindungen der Aldehyde mit Salzsäure die Bildung obiger Basen die erste Stufe bildet, und dafs erst in Folge der weiteren Umwandlung dieser Basen die Alanine entstehen.

Dafs aus dem Acetaldehyd-Ammoniak durch Behandlung mit wässeriger Blausäure eine von dem Alanin verschiedene

schwache Base entsteht, hat mein Bruder vor mehreren Jahren schon angegeben *). Ich habe dieselbe näher untersucht und dabei folgende Resultate erhalten.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure und verdampft die Mischung in einer Schale im Wasserbad, so hinterbleibt ein brauner Rückstand, der beim Erkalten zum gröfsten Theil erstarrt. Bei der Behandlung mit Aether hinterbleibt die braune amorphe Substanz, und durch Verdampfen des Aethers erhält man farblose lange Krystallnadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht lösen. Die Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie schmelzen beim Erhitzen leicht und lassen sich unzersetzt sublimiren. Mit Silberlösung geben sie keinen Niederschlag. Auch läfst sich durch Kochen mit Kalilauge und Eisenoxydullösung kein Cyangehalt darin nachweisen. Die Analyse der Substanz ergab folgende Zusammensetzung :

I. 0,3060 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6345 Grm. Kohlensäure und 0,2200 Grm. Wasser.

II. 0,3642 Grm. gaben nach Dumas' Methode 112,5 CC. Stickstoff bei 12,5° C. und 748 MM. Barometer.

III. Bei einer relativen Stickstoffbestimmung erhielt ich im Mittel von fünf Röhren auf 299 Vol. Stickstoff 1025 Vol. Kohlensäure, oder das Verhältnifs 1 N : 3,43 C.

Aus den Analysen leitet sich die Formel $C_{18}H_{15}N_5$ ab, wie folgende Vergleichung zeigt :

	Aeq.	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	18	108	55,9	56,0	—
Wasserstoff	15	15	7,8	8,0	—
Stickstoff	5	70	36,3	—	35,9
		193	100,0.		

*) A. Strecker in diesen Annalen LXXV, 28.

Die Entstehung dieses Körpers erklärt sich nach der Gleichung :

$$3(C_4H_4O_2 . NH_3) + 3 C_2NH = C_{18}H_{15}N_5 + NH_3 + 6 HO.$$

Das freiwerdende Ammoniak vereinigt sich mit überschüssig vorhandener Blausäure und entweicht als Cyanammonium, wie ich experimentell nachgewiesen habe.

Von dem *Hydrocyanaldin* *) $C_{18}H_{12}N_4$, welches bei der Einwirkung von Blausäure auf Aldehyd-Ammoniak in schwach saurer Lösung entsteht, unterscheidet sich der neue Körper nur durch die Elemente des Ammoniaks.

Mit Salzsäure bildet der Körper eine Verbindung, die man durch freiwilliges Verdunsten seiner Lösung in concentrirter Säure krystallisirt erhält. Sie ist in Wasser leicht löslich und scheint beim kochenden Eindampfen zersetzt zu werden. Ich erhielt nämlich aus einer solchen in der Wärme eingedampften Lösung auf Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag von Platinsalmiak (er hinterliefs beim Glühen 44 pC. Platin).

Bei der Einwirkung von Aldehyd-Ammoniak auf Blausäure entsteht also zuerst unter Abscheidung von 1 Mol. Ammoniak die Verbindung $C_{18}H_{15}N_5$; diese geht bei Behandlung mit Salzsäure unter abermaligem Austreten von Ammoniak in *Hydrocyanaldin* $C_{18}H_{12}N_4$ über, woraus endlich durch fortgesetzte Behandlung mit Salzsäure unter Austreten von Ammoniak und Aufnahme von Wasser Alanin entsteht.

*) Diese Annalen XCI, 349.

Untersuchungen über den Gehalt an stickstoffhaltigen Bestandtheilen in den Münchner Bieren;

von Dr. *Georg Feichtinger.*

Die Münchner Biere sind sehr häufig schon hinsichtlich ihres Gehaltes an Wasser, Weingeist, Kohlensäure und Extract Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen. Auffallend ist es aber, dafs man bisher auf die in den Münchner Bieren enthaltenen stickstoffhaltigen Körper, die jedenfalls nicht unwesentliche Bestandtheile der Münchner Biere sind, so wenig Rücksicht genommen hat. Soviel mir bekannt ist, haben diesem Gegenstande bisher nur zwei Chemiker ihre Aufmerksamkeit zugewendet. Die Resultate, die dieselben erhielten, weichen aber bedeutend von einander ab.

v. Gorup-Besanez fand im weingeistigen Auszuge eines Bierextractes von 100 Liter bayrischen Bieres 1,73 Grm. Stickstoff. Dieses giebt zu 15,5 pC. Stickstoff berechnet 11,1 Grm. Eiweifsstoffe oder für die bayerische Mafs Bier 0,125 Grm. Eiweifsstoffe.

Vogel jun. *) fand dagegen :

I.	Hofbräuhausbockbier v. Jahr 1859	1,22	Grm. Stickstoff in 1 Mafs bayr.
II.	" " " "	1,179	" " " " " "
III.	" " " "	1,341	" " " " " "
IV.	Winter-Spatenbräubier	0,816	" " " " " "
V.	" "	1,262	" " " " " "
VI.	" "	1,302	" " " " " "
VII.	Winter-Hofbräuhausdoppelbier	1,428	" " " " " "

Nach den Untersuchungen von Vogel schwankt der Stickstoffgehalt pro eine Mafs bayrisch zwischen 0,816 und

---

*) Chemisch-technische Beiträge von Vogel; 1860.

1,428 Grm. Vogel nimmt daher durchschnittlich für eine bayrische Mafs Münchner Bier einen Stickstoffgehalt von 1,0 bis 1,2 Grm. an, dieses würde für eine bayrische Mafs 6,45 bis 7,74 Grm. Eiweifsstoffe geben.

Diese auffallend grofsen Differenzen in den von den genannten Chemikern erhaltenen Resultaten erklären sich zum Theil dadurch, dafs v. Gorup-Besanez nur den weingeistigen Auszug des Bierextractes zur Untersuchung verwendet hat, während die im Biere enthaltenen stickstoffhaltigen Körper nur zum Theil im Weingeist löslich sind, wie weiter unten aus meinen dahin bezüglichen Untersuchungen ersichtlich ist. Vogel hat dagegen das Gesammtextract des Bieres zur Bestimmung des Stickstoffes verwendet.

In den angeführten Untersuchungen wurde ferner aller Stickstoff als im Biere enthaltenen Eiweifsstoffen angehörend angenommen, ohne dafs dabei Rücksicht genommen wurde, ob in den Bieren nicht auch Ammoniaksalze oder Hefenbestandtheile vorkommen. Aus diesen Gründen habe ich mich daher entschlossen, umfassende Untersuchungen anzustellen, deren Ergebnisse ich in Nachfolgendem veröffentliche.

Zu meinen Untersuchungen wurden die verschiedenen in München gebrauten Biere verwendet; nur ein englisches Bier, Pale-Ale, welches mir gerade zu Gebote stand, wurde ebenfalls in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen.

Vor Allem gingen meine Versuche dahin, zu erfahren : wieviel beträgt die Gesammtmenge des Stickstoffs in den Münchner Bieren und wie viel ist davon in dem in Weingeist löslichen und in dem in Weingeist unlöslichen Theil des Bierextractes enthalten. Zur Lösung der zweiten Frage wurden nur einige Biere der Untersuchung unterworfen.

Um die *Gesammtmenge des Stickstoffes* in den Münchner Bieren zu erfahren, wurde von jeder Biersorte eine abgemessene Menge in einem abgewogenen Schälchen abgedampft,

den Rückstand bei 110° C. vollkommen ausgetrocknet, und aus der erhaltenen Menge Extract berechnet, wieviel davon eine bayerische Mafs enthielt. Mit einer abgewogenen Menge des bei 110° C. getrockneten Bierextractes wurde hierauf eine Stickstoffbestimmung nach der Methode von Will und Varrentrapp mittelst selbstverfertigten Natronkalkes (der vollkommen frei von Ammoniak und salpetersauren Salzen war) ausgeführt. Das Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen, die salzsaure Lösung mit überschüssigem Platinchlorid (von dessen Reinheit ich mich ebenfalls überzeugte) versetzt und zur Trockne verdampft. Der Platinsalmiak wurde hierauf auf einem gewogenen Filter gesammelt, mittelst eines Gemisches von Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Filter mit dem Platinsalmiak gewogen und zur Controle noch in einem Tiegelchen das Filter eingeäschert, der Platinsalmiak geglüht und das Gewicht des reinen Platins bestimmt. Aus der erhaltenen Menge Platinsalmiak und reinen Platins wurde hierauf durch Berechnung die Gesammtmenge des Stickstoffs in einer bayerischen Mafs Bier gefunden.

Um zu erfahren, wieviel von dem Stickstoff auf den in Weingeist löslichen Theil und wieviel auf den in Weingeist unlöslichen Theil des Bierextractes kommt, wurde von den untersuchten Bieren immer 1/2 bayerische Mafs bis zur Syrupconsistenz abgedampft und dann mit dem zehnfachen Volumen Weingeist übergossen und das Ganze einen Tag lang unter öfterem Umrühren digerirt. Die klare weingeistige Lösung wurde von dem Unlöslichen abgegossen, abgedampft, der Rückstand bei 110° C. getrocknet und das Gewicht bestimmt. Eben so wurde der in Weingeist unlösliche Theil bei 110° C. getrocknet und gewogen. Die Bestimmung des Stickstoffs wurde wie oben angegeben ausgeführt und auf eine Mafs Bier berechnet.

Bei sämmtlichen Bieren wurden immer zwei Stickstoffbestimmungen ausgeführt und aus beiden das Mittel gezogen. Um bei Aufzählung der Stickstoffbestimmungen häufige Wiederholungen zu vermeiden, habe ich in nachstehender Tabelle gleich sämmtliche Resultate übersichtlich zusammengestellt. Die einzelnen Versuche zur Ermittelung des gesammten Stickstoffgehaltes sind unten beigefügt *).

		Extractmenge pro eine Mafs bayerisch bei 110° C. getrocknet	Gefundene Stickstoffmenge pro eine Mafs bayerisch	Stickstoffmenge des in Weingeist löslichen Extractes	Stickstoffmenge des in Weingeist unlöslichen Extractes	Procentischer Stickstoffgehalt des trockenen Bierextractes
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	pC.
Winterbiere	1. Hofbräuhaus	60,828	0,475	0,134	0,341	0,780
	2. Brauerei v. Köck z. Wagner	73,404	0,540			0,735
	3. „ v. G. Pschorr	72,880	0,546			0,749
	4. „ v. Schmederer z. Zacherl	70,080	0,568	0,350	0,218	0,810
	5. „ v. Wagner z. Augustiner	76,964	0,681			0,884
	6. „ v. G. Sedlmaier z. Spaten	71,820	0,624			0,868
	7. „ v. Bray z. Löwen	70,880	0,661	0,382	0,279	0,932
Märzenbiere	8. Hofbräuhaus	72,696	0,549			0,755
	9. Brauerei v. M. Pschorr z. Hacker	67,300	0,524			0,778
	10. „ v. Köck z. Wagner	65,686	0,467			0,710
Sommerbiere	11. Hofbräuhaus	57,282	0,682	0,393	0,289	1,191
	12. Brauerei v. G. Sedlmaier zum Spaten	69,296	0,696	0,519	0,177	1,004
	13. „ v. Wagner z. Augustiner	72,120	0,838	0,572	0,266	1,161
Doppelbier	14. „ v. Stuhlberger z. Hirsch	83,948	0,731			0,870
Salvatorbier	15. „ v. Schmederer z. Zacherl	100,656	0,777	0,356	0,421	0,771
Bockbiere	16. „ v. Stuhlberger z. Hirsch	93,908	0,715			0,761
	17. „ v. G. Sedlmaier z. Spaten	101,388	0,777	0,216	0,561	0,766
	18. Hofbräuhaus	82,336	0,905	0,389	0,516	1,099
	19. Bauerei v. J. Sedlmaier z. Leist	103,124	0,854	0,274	0,580	0,828
Münchner Bockbier	20. „ v. G. Pschorr	112,650	1,248	0,625	0,623	1,108
Exportbier	21. „ v. G. Pschorr	116,538	1,142	0,614	0,528	0,980
Englisches Bier	22. Pale-Ale	125,[illegible]	1,208	0,502	0,706	0,965

*) Wir haben diese Zahlenangaben wegen Mangel an Raum weggelassen. *D. R.*

Aus den in vorstehender Tabelle zusammengestellten Resultaten ergiebt sich : Der Stickstoffgehalt in den verschiedenen Münchner Bieren schwankt pro eine Mafs bayerisch zwischen 0,467 Grm. und 1,248 Grm.; die Stickstoffmenge pro eine Mafs bayerisch nimmt in dem Verhältnifs zu, wie die Extractmenge im Biere eine gröfsere wird; daher enthalten die stärkeren Biere in einer Mafs mehr stickstoffhaltige Bestandtheile wie die leichteren Biere. Als interessant ist zu bemerken, dafs die Menge des Stickstoffs in den verschiedenen Biergattungen eine annähernd gleiche ist, wenn man nämlich den procentischen Stickstoffgehalt des trockenen Bierextractes ins Auge fafst; so z. B. schwankt der procentische Gehalt an Stickstoff bei den Sommerbieren zwischen 1,004 und 1,191 pC., bei den Märzenbieren zwischen 0,710 und 0,778 pC. u. s. w.

Nachdem der Stickstoffgehalt in den verschiedenen Münchner Bieren festgestellt war, stellte ich mir als weitere Aufgabe, zu untersuchen, in welcher Form der Stickstoff in den Bieren enthalten ist, ob als Eiweifskörper, oder als Ammoniaksalze, oder als Hefenbestandtheile.

Mulder hat schon ausgesprochen, dafs der Ammoniakgehalt in den Bieren wegen der im Biere enthaltenen Phosphorsäure und Bittererde nur äufserst gering sein kann. A. Heintz*) fand im Biere keine bestimmbare Menge von Ammoniak; dagegen fand derselbe in der Kohle des Bierextractes 2 pC. Stickstoff, der, wie er annimmt, im Bier in der Form von Proteïnstoffen enthalten sein müsse.

Ich habe ebenfalls verschiedene Münchner Biere auf einen Gehalt an Ammoniaksalzen untersucht und ich konnte bei keinem eine Spur Ammoniak nachweisen. Nachstehend will ich in Kürze das Verfahren beschreiben, das ich zur

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1861, S. 922.

Prüfung auf Ammoniak anwendete. Der dazu dienende Apparat bestand aus einem Gasometer, einer Woulfe'schen Flasche mit zwei Hälsen, concentrirte Schwefelsäure enthaltend, um der aus dem Gasometer ausströmenden Luft das Ammoniak zu entziehen, dann einem Kolben mit dem in Wasser gelösten Bierextract, dem etwas Kalkhydrat bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt wurde, um die im Bierextracte allenfalls vorhandenen Ammoniaksalze zu zersetzen und das Ammoniak frei zu machen. Die gebogenen Röhren, die in die Woulfe'sche Flasche und in den Kolben einmündeten, reichten bis an den Boden der beiden Gefäfse. Der Kolben war durch eine Röhre mit einer Vorlage verbunden, welche den Zweck hatte, das bei den Versuchen Uebergestiegene zu sammeln (denn die Flüssigkeit im Kolben schäumte bei den Versuchen sehr stark). Mit der Vorlage war eine nach abwärts gebogene und in eine Spitze ausgezogene Röhre verbunden, welche in eine andere weitere Röhre eintauchte. Letztere enthielt das für die Nachweisung des Ammoniaks bestimmte Reagens.

Bei Anstellung eines Versuchs wurde der Hahn des Gasometers geöffnet, und die Luft, die ausströmte, ging zuerst in der Woulfe'schen Flasche durch die Schwefelsäure, hierauf im Kolben durch die mit Kalk versetzte wässerige Lösung des Bierextractes, von da nach der Vorlage und in das vorgelegte Reagens. Beim Vorhandensein von Ammoniaksalzen würde die Luft daher das durch den Kalk freigemachte Ammoniak aus dem Bierextract mit fortgenommen haben. Als Reagens auf Ammoniak habe ich angewendet sowohl die von Nefsler empfohlene Jodkalium-Jodquecksilberlösung, der etwas Kalilauge zugesetzt wurde, als auch die von Bohlig vorgeschlagene Quecksilberchloridlösung. Beide Reagentien sind bekanntlich höchst empfindlich für freies Ammoniak.

Bei sechs verschiedenen Bieren, Winter-, Sommer- und Bockbier, die ich auf diese Weise auf einen Gehalt an Ammoniak untersuchte, zeigte sich in den genannten Reagentien nicht eine Spur einer Trübung, selbst dann nicht, wenn ich die Luft eine ganze Stunde hindurchleitete und den Inhalt im Kolben erwärmte. Nachdem ich aber nur 2 Milligrm. Chlorammonium zum Gemisch im Kolben brachte, so war jedesmal schon nach 2 Minuten eine deutliche Reaction bemerkbar, indem sich an der inneren Wandung der Spitze der von der Vorlage ausgehenden Röhre ein und zwar bei dem Nefsler'schen Reagens brauner, und bei dem von Bohlig weifser Anflug zeigte; bei längerem Durchleiten entstand dann auch in der Flüssigkeit ein deutlicher Niederschlag. Aus diesen Versuchen geht daher mit Bestimmtheit hervor, *dafs die Münchner Biere keine nachweisbare Menge von Ammoniaksalzen enthalten.* Bei diesen Versuchen darf man aber niemals den Kalk durch Kalilauge ersetzen, denn in diesem Falle erhält man immer eine Reaction auf Ammoniak, weil die im Biere enthaltenen eiweifsartigen Körper durch Kali leicht zersetzt werden, wovon ich mich selbst überzeugte. Dadurch ist es auch erklärt, warum von einigen Chemikern im Biere Ammoniak gefunden wurde; sie bedienten sich zur Nachweisung des Ammoniaks der Kalilauge.

Was die Frage betrifft, ob in den Bieren Hefenbestandtheile sich gelöst befinden, so wird es immer eine schwierige Aufgabe bleiben, durch das Experiment die An- oder Abwesenheit von Hefenbestandtheilen nachzuweisen. Ich bin der Ansicht, dafs im Biere vielleicht nur Spuren von Hefenbestandtheilen enthalten sind, und dafs daher der Stickstoff in den bayerischen Bieren von durch das Malzen, Maischen u. s. w. *veränderten und löslich gewordenen* Eiweifskörpern herrührt; diese haben die Eigenschaft verloren, beim Kochen zu gerinnen.

Für diese ausgesprochene Ansicht spricht die Thatsache, dafs die Münchener Biere beim Lagern noch einer weiteren Vergährung fähig sind, wobei fortwährend neu gebildete Hefe, und zwar in beträchtlicher Menge, ausgeschieden wird. Das Material zu dieser Hefenbildung ist offenbar in dem Biere enthalten; dieses sind die im Biere enthaltenen veränderten Eiweifskörper.

Ferner finden wir in der gekochten und gehopften Bierwürze eine bedeutende Menge stickstoffhaltiger Körper gelöst; hier kann daher von einer Annahme, dafs Hefenbestandtheile vorhanden, keine Rede sein. Das eingedampfte und bei 110° C. getrocknete Extract einer ungehopften Würze für Sommerbier, aus der Brauerei des S. Sedlmaier zum Spaten, enthielt im Mittel aus zwei Bestimmungen 0,681 pC. Stickstoff.

Das bei 110° C. getrocknete Extract einer gehopften Würze für Sommerbier aus derselben Brauerei enthielt im Mittel aus zwei Bestimmungen 0,665 pC. Stickstoff. Wenn man diese Zahlen mit denen von Sommerbier, wie sie oben die Tabelle angiebt, vergleicht, so findet man allerdings, dafs der procentische Stickstoffgehalt im Extract der Bierwürze ein geringerer ist, als derjenige des Extractes im Sommerbier, obgleich bei der Gährung stickstoffhaltige Bestandtheile in Form von Hefe abgeschieden worden sind; diefs erklärt sich aber dadurch: Die Bierwürze verliert bei der Gährung über die Hälfte ihrer Extractbestandtheile, welche in Weingeist und Kohlensäure umgewandelt werden. Dadurch ist es möglich, dafs sich der procentische Stickstoffgehalt, auf das trockne Extract berechnet, im Biere höher stellen kann, wie in der Bierwürze, wenn auch bei der Gährung ein nicht unbedeutender Theil der stickstoffhaltigen Körper ausgeschieden wird.

Für die Annahme, dafs die in den Münchner Bieren enthaltenen Eiweifskörper veränderte sind, spricht auch, dafs

sie schwefelfrei sind. Es war mir wenigstens nicht möglich, Schwefel im Biere nachzuweisen. Ich kochte Bierextract (von $^1/_2$ Mafs bayrisches Bier) mit verdünnter Kalilauge, übergofs die alkalische braune Lösung in einem Kolben mit Gasleitungsrohr mit Essigsäure, erwärmte auf's Neue, und leitete die entwickelten Gase in eine verdünnte Bleisalzlösung; es trat nicht die geringste Bräunung ein. Weiter versuchte ich, einen Gehalt an Schwefel dadurch zu bestimmen, dafs ich den Schwefel in Schwefelsäure überzuführen versuchte. Die Asche der Biere enthält sehr wenig Schwefelsäure. Ich bestimmte daher den Gehalt an Schwefelsäure in der Asche einer abgewogenen Menge Bierextractes und hierauf in einer anderen ebenfalls abgewogenen Menge desselben Extractes, welche zuvor mit oxydirenden Mitteln behandelt wurde. Niemals war in den beiden Bestimmungen eine Differenz bemerkbar. Als oxydirende Mittel habe ich chlorsaures Kali und Salzsäure, Salpetersäure und chlorsaures Kali, Aetzkali und Salpeter angewendet. Diesen Versuchen kann allerdings entgegnet werden, dafs die Menge der eiweifsartigen Körper im Biere zu gering sei, um möglicherweise vorhandenen Schwefel nachzuweisen. Ich habe zu jedem der Versuche das Extract von $^1/_4$ Mafs bayerischem Bier verwendet. Die in den Münchner Bieren enthaltenen eiweifsartigen Körper sind jedenfalls auch nicht von gleicher chemischer Natur, wie aus meinen Stickstoffbestimmungen zu ersehen ist, denn sie lösen sich zum Theil in Weingeist auf, zum Theil sind sie darin unlöslich.

Ob die in den Münchner Bieren enthaltenen veränderten Eiweifskörper hinsichtlich ihres Nahrungswerthes den eigentlichen Blutbildern an die Seite gestellt werden dürfen, dieses zu beantworten ist Sache der Physiologen. Aber selbst dann, wenn wir sie für gleichwerthig halten, bleibt das Bier immer noch ein theures Nahrungsmittel.

Im heurigen Sudjahre habe ich im Sinne, die Untersuchungen fortzusetzen. Ich werde den ganzen Brauprocefs verfolgen, um zu sehen, wie viel eiweifsartige Körper beim Maischen in Lösung übergeführt werden, wie viel davon durch den Hopfenzusatz und in den verschiedenen Stadien der Gährung abgeschieden werden. Die Resultate werde ich seiner Zeit bekannt geben.

Synthese der Buttersäure;

von *Arnulf Schöyen.*

Die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel Θ_nH_{2n+2}, welche gewöhnlich mit dem Namen der freien Alkoholradicale belegt werden, sind mit den gleich zusammengesetzten Hydrüren der Alkoholradicale nur *physikalisch isomer.* Diese Beziehung wurde zuerst von Carius *) hervorgehoben und dadurch mindestens sehr wahrscheinlich gemacht, dafs er die Bildung von Butylenbromür, $Br_2\Theta_4H_8$, aus Aethylgas, Θ_4H_{10}, durch Einwirkung von Brom nachwies. Derselbe machte ebenso darauf aufmerksam, dafs wahrscheinlich durch Einwirkung von weniger Brom als zur Bildung von Butylenbromür erforderlich ist, auf Aethylgas *Butylbromür* entstehen würde, dafs indessen möglicherweise die auf diese Weise erhaltene Verbindung nicht völlig identisch, sondern wieder physikalisch isomer mit der sei, die aus dem durch Gährung entstehenden Butylalkohol erhalten wird. Ich habe die eben angedeutete Beziehung weiter verfolgt,

---

*) Diese Annalen CXXVI, 195 ff.

indem ich dabei ebenfalls von Aethylgas ausging, welches insofern vor anderen sogenannten freien Alkoholradicalen den Vorzug verdiente, als es sehr leicht in reinem Zustande erhalten werden kann und die ihm in der angedeuteten Weise entsprechenden Butylverbindungen schon gut untersucht sind.

Aethylgas kann sehr leicht und völlig rein nach der bekannten Methode von Frankland erhalten werden, wenn sie in folgender Weise abgeändert wird. Man füllt in die Röhren dünne blankgeriebene Streifen von Zinkblech, die theoretisch zur Bildung von Aethylgas erforderliche Menge Jodäthyl und dessen *gleiches Volumen* durch Trocknen über Chlorcalcium und Destillation über Natrium völlig entwässerten Aether. Die sehr sorgfältig mit langer capillarer Spitze zugeschmolzenen Röhren werden auf 100^0 erhitzt, bis nach einigen Stunden alles Zink gelöst ist. Bei dieser niedrigeren Temperatur wirkt das gebildete Zinkäthyl auf das Jodäthyl scheinbar gar nicht ein; ist man nicht sicher, dafs die Materialien völlig wasserfrei waren, so müssen die Röhren daher jetzt durch Aufblasenlassen ihrer feinsten Spitze in einer Flamme geöffnet und zuletzt durch vorsichtiges Sieden des Inhaltes der gebildete Aethylwasserstoff verjagt werden. Darauf werden die Röhren auf 130 bis 140^0 erhitzt, wo sich dann die Bildung von Zinkjodid, das sich in weifsen körnigen Krystallen abscheidet und Aethylgas in wenigen Stunden beendigt. Nach Beendigung der Reaction kühlt man die Röhren in Eiswasser ab, erhitzt die äufserste capillare Spitze und verbindet das Rohr nach dem Aufblasen derselben rasch durch Caoutchuc mit einem Gasometer, in welchen das Aethylgas ruhig einströmt; zuletzt erhitzt man den Rückstand im Rohr zum Sieden, um kein Aethylgas zu verlieren. Jedes Rohr kann ohne Gefahr einer Explosion mit der Mischung, die 3 Liter Aethylgas liefert, beschickt werden, welche dasselbe, wegen des nothwendigen Siedens der Flüs-

sigkeit im Rohr, aber nur drei Viertel erfüllen darf. Das durch Waschen mit Schwefelsäurehydrat von Aetherdämpfen befreite Aethylgas wurde über Wasser in Flaschen von weifsem Glase mit seinem gleichen Volumen Chlorgas rasch gemischt und die Flaschen sogleich dem hellen Tageslichte ausgesetzt. Es findet fast augenblicklich Condensation, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und einer in Wasser unöslichen Flüssigkeit statt. Im Dunkeln wirken Chlor und Aethylgas nicht auf einander ein; in selbst sehr schwachem Sonnenlichte bilden sich dagegen chlorreiche, zum Theil krystallinische, zum Theil flüssige Substitutionsproducte, unter denen sich, wie es scheint, eine dem Butylenchlorür gleich zusammengesetzte, wahrscheinlich damit identische Flüssigkeit befindet. Leider läfst sich die Bildung dieser chlorreicheren Körper nie ganz vermeiden, so dafs das oben erhaltene flüssige Product ein Gemenge von Butylenchlorür, chlorreicheren Körpern und Chlorbutyl, Cl, G_4H_9, ist. Die Entstehung des letzteren findet statt gemäfs der Gleichung :

$$G_4H_{10} + Cl_2 = ClH + ClG_4H_9.$$

Das Product der Reaction, eine dünnflüssige stark riechende Flüssigkeit, wurde nach dem Waschen und Trocknen der Destillation unterworfen; es destillirte unter 100° etwa die Hälfte der Flüssigkeit über. Da es indessen nicht gelang, durch fractionirte Destillation den bei niedriger Temperatur siedenden Theil dieser Flüssigkeit von constantem Siedepunkte zu erhalten, so verwandte ich alles unter 90° Siedende *), um durch sein chemisches Verhalten auf die Gegenwart von Butylchlorür zu prüfen. Die Flüssigkeit wurde im zugeschmolzenen Rohre mit essigsaurem Kali und Essigsäurehydrat auf 100° erhitzt. Dabei schied sich reichlich Chlorkalium und eine farblose dünne Flüssigkeit aus. Die letztere wurde

*) Butylchlorür siedet bei 70° etwa.

nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen der Destillation unterworfen. Sie begann bei 114⁰ zu sieden; ihr Siedepunkt stieg aber allmählig bis gegen 120⁰; 114⁰ ist der Siedepunkt des essigsauren Butyls, $\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3\Theta}\\ \mathrm{C_4H_9}\end{matrix}\right.$, Butylenchlorür siedet bei 122⁰. Es war nicht möglich, die Flüssigkeit durch Destillation von dem noch beigemengten chlorhaltigen Körper, der wahrscheinlich Butylenchlorür war, zu trennen, da sie in zu geringer Menge vorlag. Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit und der sehr angenehme eigenthümliche Geruch deuteten schon auf die Identität derselben mit essigsaurem Butyl, welches sich auf folgendem Wege sicher nachweisen liefs. Die Flüssigkeit wurde mit Barythydrat im zugeschmolzenen Rohre auf 100⁰ erwärmt, wobei sie sich völlig löste, und die erhaltene Lösung auf ein kleines Volumen abdestillirt. Der Rückstand lieferte nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Abdampfen, eine reichliche Krystallisation von essigsaurem Baryt. Das wässerige Destillat besafs einen entfernt an Amylalkohol erinnernden Geruch. Es wurde mit einer solchen Menge von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure versetzt, als zur Oxydation des muthmafslich vorhandenen Butylalkohols zu Buttersäure ausreichend war, in einem Destillationsgefäfse mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr einige Zeit gekocht und alsdann der gröfste Theil der Flüssigkeit abdestillirt. Das wässerige Destillat reagirte stark sauer und besafs in hohem Grade den Geruch der gewöhnlichen Buttersäure. Es wurde nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kalk in gelinder Wärme zur Krystallisation verdampft. Das erhaltene Kalksalz zeigte dieselbe Krystallform und alle Eigenschaften des Kalksalzes der gewöhnlichen Buttersäure.

Die Analyse dieses Salzes ergab aus 0,1990 Grm. Substanz 0,1295 Grm. schwefelsauren Kalk, entsprechend 19,13 pC. Calcium; die Formel $\mathrm{C_4H_7Ca\Theta_2}$ entspricht 18,69 pC. Calcium.

Aus diesem Kalksalze wurden noch durch doppelte Umlegung das Silbersalz und das Quecksilbersalz dargestellt und durch Vergleichen ihrer Krystallform unter dem Mikroscop mit denselben aus gewöhnlicher Buttersäure dargestellten Salzen ihre Identität mit letzteren nachgewiesen. — Es ist somit kein Zweifel, dafs durch Einwirkung von Chlor auf Aethylgas zuerst Chlorbutyl, Cl, Θ_4H_9, identisch mit dem aus gewöhnlichem Butylalkohol erhaltenen, entsteht. Die Darstellung der Butylverbindungen und der Buttersäure auf diesem Wege ist zugleich als eine Synthese dieser Körper aufzufassen.

Schliefslich mufs ich Herrn Professor Carius meinen Dank aussprechen für die werthvolle Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit angedeihen liefs.

Heidelberg im Januar 1864.

Ueber homologe und physikalisch isomere Körper;

von *L. Carius.*

In einer früheren Abhandlung *) habe ich an die Mittheilung einer Reihe von Thatsachen eine kurze Betrachtung über die wahrscheinliche Ursache der Homologie und derjenigen Isomerieen geknüpft, die sich nicht auf Polymerieen oder Metamerieen zurückführen lassen, und die ich daher als *physikalische Isomerieen* unterschieden habe.

*) Diese Annalen CXXVI, 195 ff.

Ich machte die Annahme, homologe Körper könnten aus einander entstanden gedacht werden durch Substitution von 1 At. H durch CH_3, wodurch eben die gleichmäfsige Aenderung der physikalischen Eigenschaften bedingt würde, z. B. des spec. Volums von n × 22 für n × CH_3, das an die Stelle von nH getreten wäre. — Ich habe diese Ansicht veröffentlicht, nachdem ich gefunden hatte, dafs das Product der Einwirkung von Brom auf Aethylgas dieselbe Zusammensetzung und denselben Siedepunkt hat, wie das Butylenbromür $Br_2C_4H_8$. — Die Hydrüre C_nH_{2n+2} liefern möglicherweise alle als Chlorsubstitutionsproducte zuerst die Chloride der Radicale C_nH_{2n+1}, und darauf den Chloriden der Alkoholradicale C_nH_{2n} isomere, von Aldehyden abstammende Chloride. Da man indessen nicht im Stande ist, aus den von Aldehyden abstammenden Chloriden und den isomeren Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Chlor, z. B. den beiden Verbindungen $C_2H_4Cl_2$ verschieden zusammengesetzte Atomgruppen abzutrennen, so halte ich es nicht für wahrscheinlich, dafs diese beiden Chloride metamer sind, d. h. sich durch verschiedene Gruppirung ihrer Atome im Molecul unterscheiden, und halte es danach für möglich, sie durch einfache Reactionen in einander überzuführen. — Seitdem Wurtz die Thatsache auffand, dafs die Verbindung von Jodwasserstoff mit Amylen nicht mit dem Jodamyl identisch ist, erschien es möglich, dafs aus den s. g. freien Alkoholradicalen C_nH_{2n+2} dem jodwasserstoffsauren Amylen ähnliche Körper, z. B. aus Aethylgas zuerst chlorwasserstoffsaures Butylen und darauf erst Butylenchlorür entstehen könnte. Die vorhergehende Mittheilung von Herrn Schöyen zeigt, dafs diefs nicht der Fall ist, sondern dafs sich, wie ich schon früher vermuthet hatte, Butylchlorür, ClC_4H_9, bildet.

Die von mir früher schon beschriebene Entstehung von *Butylenbromür* durch Substitution von Br_2 an Stelle von H_2

in Aethylgas, und die in der vorhergehenden Abhandlung von Herrn Schöyen beschriebene Bildung von *Chlorbutyl* durch Substitution von Cl an Stelle von H im Aethylgas, beweist nun aber sicher, dafs homologe Körper wirklich in der oben angedeuteten Weise entstanden zu denken sind, und ferner, dafs die Erscheinung der Homologie selbst als eine Substitution der Elemente $ЄH_3$ an die Stelle von H in der einfacheren Verbindung erklärbar ist.

In der oben genannten früheren Abhandlung habe ich eine Ansicht über die Ursache der von mir als *physikalische* bezeichneten Isomerieen angedeutet. Diese Körper liefern unter gleichen oder wenig verschiedenen Umständen identische Producte, oder solche, die wieder physikalisch isomer sind. Ich halte es daher bei unseren jetzigen Kenntnissen für unwahrscheinlich, dafs dieselben verschiedene Lagerung ihrer Atome haben sollten, dafs sie metamer seien. — Es erscheint nun sehr denkbar, dafs bei den Entstehungsweisen physikalisch isomerer Körper z. B. durch gewisse Verschiedenheiten in der Reaction, verschiedene Einwirkung der Wärme u. s. w. Körper entstehen können, die gleiche Lagerung ihrer Atome im Molecul, aber *verschiedene Aggregation ihrer Molecule* besitzen, und dafs darin also die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften beruhe. Es ist aber ohne Weiteres anschaulich, dafs zwei Körper, die eine verschiedene Aggregation der Molecule besitzen, obwohl sie identische oder physikalisch isomere Producte liefern, um diefs zu können, doch verschiedener Wege, wenigstens in Bezug auf Temperatur u. s. w. bedürfen. Physikalisch isomere Körper scheinen sich immer auf physikalischem Wege, oder durch einfache chemische Reactionen in einander überführen zu lassen.

Von diesen *physikalischen Isomerieen* verschieden sind höchst wahrscheinlich eine zweite Reihe von Isomerieen. Sie unterscheiden sich von ersteren dadurch, dafs eine wirkliche

Verschiedenheit der chemischen Reaction vorliegt, ohne dafs wir aber im Stande wären, aus diesen Körpern verschieden zusammengesetzte Atomgruppen abzutrennen. Aus letzterem Grunde halte ich auch hier eine verschiedene Lagerung der Atome nicht für wahrscheinlich, so dafs wir diese Körper ebenfalls nicht als metamer betrachten können.

Metamere Körper haben, wenn sie denselben natürlichen Gruppen angehören, stets *gleiches spec. Vol.*; das spec. Vol. von Aethylenoxyd und Aldehyd und hierher gehörenden Körpern ohne Zweifel allgemein ist dagegen *verschieden*. Beides ist von H. Kopp schon früher und letztere Beziehung neuerdings *) noch sicherer nachgewiesen.

Eine Hypothese über die Gruppirung der Atome im Molecul dieser Körper giebt keine Erklärung über diese auffallende Erscheinung der Verschiedenheit der spec. Vol. beider Verbindungen. Kopp hat bestimmt nachgewiesen, dafs 1 At. Θ ein verschiedenes Vol. im Mol. der Verbindung einnimmt, je nachdem es, wie wir sagen, aufserhalb oder innerhalb des Radicales steht. Ich glaube, dafs diese Stellung des Sauerstoffs in diesem und ähnlichen Fällen auf chemischem Wege *durchaus unbestimmbar* ist, dafs aber die Verschiedenheit der spec. Vol. schon eine *Erklärung der Isomerie beider Körper gestattet*. Das einzelne At. Θ wird sein Volum wohl immer beibehalten, welche Function es auch in einer Verbindung übernimmt. Dagegen halte ich es für sehr wahrscheinlich, dafs sein scheinbar verschiedenes Volum nur durch eine *verschiedene räumliche Entfernung von den übrigen Atomen der Verbindung* herbeigeführt werde.

Diese Annahme, dafs das At. Θ im Aldehyd mit gröfseren Zwischenräumen mit den Elementen $Є_2H_4$ verbunden sei, erlaubt die atomistische Theorie gewifs. Durch dieselbe lassen

*) Diese Annalen CXXVIII, 193.

sich alle Verschiedenheiten der chemischen Eigenschaften beider Körper erklären. Es ist danach wahrscheinlich, dafs die Cl_2, welche Θ in beiden Körpern ersetzen können, sich im entstehenden Aethylenchlorür dichter anlagern als im Aldehydenchlorür *); es folgt daraus, dafs es nur ein Vinylchlorür **) und ein Aethylen geben kann; die leichte Ueberführung der Fleischmilchsäure in gewöhnliche und wahrscheinlich auch die Verschiedenheit von Alanin und Lactamid lassen sich danach erklären.

Ich glaube nun, dafs diese beiden Annahmen allgemein die Ursache der *Isomerieen im engeren Sinne* wahrscheinlicher angeben, als wenn wir dem mehr hypothetischen Wege der verschiedenen Stellung der Atome folgen. Es würden die nur *physikalischen* Isomerieen, wie die der Links- und Rechts-Weinsäure, mehrerer Kohlenwasserstoffe $Є_{10}H_{16}$ u. s. w. erklärbar sein durch *verschiedene Aggregation ihrer Molecule.* — Diejenigen Isomerieen dagegen, welche ohne nachweisbar Metamerieen zu sein doch verschiedenes Verhalten zeigen und dabei verschiedenes *spec. Vol.* haben, würden *verschiedene räumliche Entfernung* einzelner Atome oder Atomgruppen, z. B. des Θ, von den übrigen *innerhalb* des Mol. der Verbindung haben, ohne wirklich verschiedene Gruppirung. Diese letzteren Isomerieen will ich der Kürze wegen als *chemisch-physikalische Isomerieen* bezeichnen; es gehören dahin: Die sog. freien Alkoholradicale und die Hydrüre $Є_nH_{2n+2}$, Aethylenoxyd und Aldehyd, Aethylenchlorür und Aldehydenchlorür

*) H. Kopp leitete aus dem beobachteten spec. Gewicht des einfach-gechlorten Chloräthyls das spec. Volum 86,9 bis 89,9, aus dem des Aethylenchlorürs 85,8 bis 86,4 ab. Höchst wahrscheinlich ist das spec. Volum des Chlors und anderer Elemente oder Atomgruppen immer in ähnlicher Weise verschieden.

**) Die Beziehungen des Chloracetens zu Vinylchlorür lassen sich noch nicht feststellen.

$C_2H_4Cl_2$, und viele andere Verbindungen, möglicherweise auch chlorwasserstoffsaures Amylen und Chloramyl u. s. w. Ferner werden hierher gehörige Beziehungen gewifs sehr häufig beobachtet werden bei durch Addition entstandenen Verbindungen gegenüber solchen diesen isomeren, die durch doppelte Umlegung entstanden.

Schliefslich mache ich noch besonders darauf aufmerksam, dafs ich nicht die verschiedene räumliche Entfernung der Molecule oder einfacher Atome im Molecul der Verbindung als *einzige* mögliche Ursache dieser beiden Arten von Isomerie betrachten kann. Es kann dabei vor Allem *verschiedene latente Wärme* mitwirken oder möglicherweise in gewissen Fällen als Hauptursache auftreten. Das Einzige worauf ich besonderes Gewicht lege ist *Verschiedenheit physikalischer Zustände im Allgemeinen.*

Ueber die Reduction der Nitrokörper durch Zinn und Salzsäure;

von *F. Beilstein.*

Seit der wichtigen Beobachtung Zinin's bedient man sich zur Reduction von Nitrokörpern meistens des Schwefelwasserstoffs. Später zeigte Béchamp, dafs das Gemenge von Eisenfeile und Essigsäure ein ebenfalls sehr energisches Reductionsmittel für Nitroverbindungen ist und hierbei in der Mehrzahl der Fälle dem Schwefelwasserstoff analog einwirkt. Nur stellen sich der practischen Anwendung dieses Mittels einige Schwierigkeiten in den Weg, welche die Benutzung desselben bis auf die Reduction von nitrirten Kohlenwasserstoffen beschränkt haben.

In der Intensität der Wirkung sind aber die genannten Mittel sehr ungleich. Der Schwefelwasserstoff wirkt meist so ein, dafs nur ein einziges Atom Untersalpetersäure durch NH_2 vertreten wird, während Essigsäure und Eisenfeile sämmtliche vorhandene $N\Theta_2$ durch die äquivalente Menge NH_2 zu vertreten scheinen. Dieses folgt namentlich aus Hofmann's Beobachtungen. Pikrinsäure liefert auch bei anhaltendem Behandeln mit Schwefelwasserstoff, nach Girard's Versuchen, nur Pikraminsäure.

Bereits vor einiger Zeit *) machten wir auf die Leichtigkeit, mit welcher Nitrobenzoësäure durch Zinn und Salzsäure reducirt wird, aufmerksam und fanden sogar darin ein Mittel, die Nitrobenzoësäure von der isomeren Modification derselben zu unterscheiden. Im Folgenden soll die allgemeine Anwendbarkeit des obigen Gemisches zur Reduction von Nitrokörpern nachgewiesen und gezeigt werden, in wie allgemeiner Weise die Reaction verläuft.

Bringt man *Nitrosalicylsäure* mit der erforderlichen Menge granulirten Zinns (auf 1 Mol. Nitrosalicylsäure = 6 At. Sn) und etwas concentrirter Salzsäure zusammen, so findet nach einiger Zeit (namentlich beim Erwärmen) lebhafte Einwirkung statt, wobei die Nitrosalicylsäure verschwindet. Filtrirt man nach beendeter Reaction vom überschüssigen Zinn ab, entfernt aus dem Filtrat das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff und dampft ein, so erhält man Krystalle, welche den Analysen des Herrn P. Kühner zufolge *salzsaure Amidosalicylsäure* sind.

$$\Theta_7H_5(N\Theta_2)\Theta_3 + 6\,Sn + 6\,HCl = \Theta_7H_5(NH_2)\Theta_3 + 2\,H_2\Theta + 6\,SnCl.$$

In ganz ähnlicher Weise wird *Dinitrotoluol* durch Zinn und Salzsäure reducirt. Aus der zinnfreien Lösung krystal-

*) Diese Annalen CXXVIII, 264.

lisirte *salzsaures Toluylen-Diamin*, aus welchem Herr Kühner durch Destilliren mit festem Kali das freie *Toluylen-Diamin* darzustellen vermochte, mit den von Hofmann*) dafür angegebenen Eigenschaften. Hofmann hatte diese Base durch Reduction des Dinitrotoluols mit Eisenfeile und Essigsäure dargestellt.

$$\Theta_7H_6(N\Theta_2)_2 + 12\,Sn + 12\,HCl = \Theta_7H_6(NH_2)_2 + 4\,H_2\Theta + 12\,SnCl.$$

Endlich wird auch die *Pikrinsäure* in lebhaftester Weise von Zinn und Salzsäure reducirt. Roussin*) beobachtete hierbei schon die Bildung einer krystallisirten Substanz. Verfährt man genau nach seiner Vorschrift, d. h. mengt man 1 Theil Pikrinsäure mit 5 Theilen granulirtem Zinn und 15 Theilen roher Salzsäure, so verschwindet bei der heftigen Einwirkung alle Pikrinsäure und die farblose oder nur schwach gefärbte Flüssigkeit setzt beim Erkalten Krystalle ab, welche den Analysen des Herrn G. Lehmann zufolge nichts anderes sind, als :

$$\Theta_6H_3(NH_2)_3 . 3\,HCl + 2\,SnCl$$

d. h. ein Doppelsalz von *salzsaurem Pikramin*, derselben Base, welche Lautemann*) durch Reduction der Pikrinsäure mit Jodphosphor dargestellt hatte :

$$\Theta_6H_3(N\Theta_2)_3\Theta + 20\,Sn + 23\,HCl = \Theta_6H_3(NH_2)_3 . 3\,HCl + 2\,SnCl + 18\,SnCl + 7\,H_2\Theta.$$

Aufser in den angeführten Fällen wurden im hiesigen Laboratorium noch zahlreiche andere Nitrokörper der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen und stets ein den obigen Beobachtungen völlig analoges Resultat erhalten. Die aufgezählten Beispiele werden aber genügen, um die allgemeine Wirkung des mehrfach erwähnten Reductionsgemisches

---

*) Jahresbericht für Chem. u. s. w. f. 1861, S. 512.

**) Daselbst f. 1861, S. 637.

***) Diese Annalen CXXV, 3.

zu characterisiren. Wir ziehen aus diesen Beobachtungen den Schlufs, dafs das Gemenge von Zinn und Salzsäure zu den heftigsten Reductionsmitteln für Nitrokörper gerechnet werden mufs und *dafs es stets in der Weise einwirkt, dafs sämmtliches* $N\Theta_2$ *durch die äquivalente Menge* NH_2 *vertreten wird.* Durch den letzteren Umstand unterscheidet sich unser Gemisch in seiner Wirkungsweise vom Schwefelwasserstoff. Vor dem Gemenge von Eisenfeile und Essigsäure hat es den grofsen Vorzug, dafs es auf alle Nitrokörper ohne Ausnahme anwendbar ist, während ersteres sich überhaupt nur gut in den Fällen anwenden läfst, wo das entstandene Reductionsproduct eine ohne Zersetzung flüchtige Base ist.

Als practische Regel bei Anwendung des Gemenges von Zinn und Salzsäure ist zu beachten, dafs man, in Anbetracht der heftigen Reaction, nicht zu grofse Mengen auf einmal in Arbeit nimmt. Auch mufs in allen Fällen in geräumigen Gefäfsen operirt werden. Sehr häufig wird sich das gelöste Zinn durch Fällen mit Sodalösung entfernen lassen, doch reifst hierbei das Zinn leicht organische Substanz mit nieder. Will man das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernen, so ist es rathsam, das unmittelbare Product der Einwirkung im Wasserbade zu verdunsten, um möglichst alle freie Säure zu entfernen, und die Lösung des Rückstandes wird dann stark verdünnt, weil sonst die bei der Fällung des Schwefelzinns auftretende freie Salzsäure die völlige Fällung des Zinns verhindert.

Laboratorium in Göttingen, Januar 1864.

Empfindlichste Reaction auf Eisen;

von Prof. *J. Natanson* in Warschau.

Die kleinsten Spuren von Eisenoxydsalzen, die mittelst Rhodankalium nur durch eine zweifelhafte gelbliche oder auch keine gut wahrnehmbare Färbung der Flüssigkeit angezeigt werden, können ausgezeichnet schön und deutlich nachgewiesen werden, wenn man nach Zusatz von Rhodankalium auf die Eisenoxydsalze enthaltende, kaum oder gar nicht gefärbte Flüssigkeit etwas Aether giefst und schwach schüttelt. Der Aether löst die ganze Menge des gebildeten Eisenrhodanids auf und färbt sich dabei sehr schön *rosenroth*.

Die Färbung ist bei geringen Spuren ähnlich der, welche kleine Jodmengen dem Chloroform verleihen. Bei gröfseren Quantitäten von Eisenrhodanid ist sie natürlich blutroth, aber dann ist es in der Regel unnöthig, zum Aether seine Zuflucht zu nehmen, denn die ursprüngliche Flüssigkeit ist in diesem Falle schon deutlich roth an sich.

Dieses Verfahren, um Spuren von Eisenoxydsalzen nachzuweisen, wird auch wahrscheinlich dann sehr geeignet sein, Spuren von Eisen in durch fremde Substanzen gelblich gefärbten Flüssigkeiten zu entdecken; wenigstens habe ich mich überzeugt, dafs in Platinchloridlösung, in welcher Rhodankalium nichts angezeigt, durch nachheriges Schütteln mit Aether die rosenrothe Färbung ganz schön hervorzubringen war. Auch konnte ich in einer Schwefelsäure Eisen dadurch nachweisen, nachdem alle bis jetzt bekannte Reactionen negative Resultate gegeben haben.

Warschau, den 28. December 1863.

Doppelsalz von kohlensaurem Kali-Natron

von *H. v. Fehling.*

Ich erhielt vor etwa 10 Monaten aus der Salpeterfabrik von Unger in Pforzheim ein Doppelsalz von kohlensaurem Kali und Natron; das gleiche Doppelsalz erhielt ich kurze Zeit darauf durch Herrn v. Phull aus der Blutlaugensalzfabrik von Hochstetter in Brünn in reinen grofsen und regelmäfsigen Krystallen *). Das Salz von Unger war aus den Mutterlaugen des Kalisalpeters durch Umsetzung von Natronsalpeter mit Potasche (aus der Schlempekohle von Runkelrübenmelasse) erhalten. In Brünn war das Salz aus der Mutterlauge von Blutlaugensalz dargestellt. v. Phull hat das Wasser in diesem Salz durch Glühen und alles Natron mittelst des Natrometers von Pesier **) bestimmt; danach entspricht das Salz der Formel $KO . NaO . C_2O_4 + 12 HO$; das Salz enthält also gleiche Atome Kali und Natron. Die Herren Braun und Fischer haben im hiesigen Laboratorium sowohl das Wasser wie die Kohlensäure direct bestimmt und das Kali als Kalium-Platinchlorid abgeschieden und gewogen. Diese directen Analysen wie die indirecten (durch Glühen des trockenen Salzes mit Schwefelsäure, Wägen des schwe-

---

*) Die mir mitgetheilten Krystalle von kohlensaurem Kali-Natron waren zu Messungen mit dem Reflexionsgoniometer nicht mehr geeignet, sie waren oberflächlich mehlig geworden. Mit dem Anlegegoniometer gemessen ergaben die monoklinometrischen Combinationen $\infty P . 0 P$, mit einzelnen kleinen, auch nicht annähernd mehr mefsbaren Formen, für $\infty P : \infty P = 109^0$ etwa im klinodiagonalen Hauptschnitt, und für $0 P : \infty P = 58^0$. Daraus berechnet sich der schiefe Neigungswinkel der Axen zu etwa $49^0 30'$, was mit eingestelltem Goniometer an 0 P und der klinodiagonalen Prismenkante bestätigt wird. A. Knop.

**) Otto-Graham, 3. Aufl., Bd. II, 2, S. 155.

felsauren Salzes, Bestimmung der Schwefelsäure und Berechnung des Kali's und des Natrons) haben die Richtigkeit der obigen Formel bestätigt. — Das Salz ist leicht in Wasser löslich, läfst sich aber nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. Vielleicht könnte es aus einer gesättigten Potaschenlösung unverändert umkrystallisirt werden. Das Salz verwittert in trockener Luft; es schmilzt in seinem Krystallwasser; bei 100° C. verliert es fast alles Krystallwasser, so dafs es beim Glühen dann nur noch etwa 0,5 pC. an Gewicht abnimmt. Das trockene Salz nimmt an nicht zu feuchter Luft nicht merkbar an Gewicht zu.

Stuttgart, Januar 1864.

Ueber die Bildung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf pyrogallussaures Kali;

nach *F. Calvert*, *S. Cloëz* und *Boussingault*.

Nach Calvert *) und nach Cloëz **) giebt die Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemischen durch Absorption desselben mittelst einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure keine ganz genauen Resultate, sofern bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf pyrogallussaures Kali etwas Kohlenoxydgas gebildet wird. Bei Calvert's Versuchen betrug die Menge des entstandenen Kohlenoxydgases 2 bis 4, bei Cloëz' Versuchen 2,5 bis 3,5 Procente von dem Volum des

*) Compt. rend. LVII, 873.

**) Daselbst 875.

mit überschüssigem pyrogallussaurem Kali behandelten Sauerstoffs. Auch bei der Absorption von Sauerstoff, der mit Stickstoff gemischt ist, durch pyrogallussaures Kali findet die Bildung von Kohlenoxydgas statt. Versuche von Calvert, eine gleichzeitige Bildung von Kohlenwasserstoffen nachzuweisen, hatten kein Resultat. — Boussingault *), welcher schon früher die Bildung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure constatirt hatte, fand die Menge des Kohlenoxydgases = 0,4 bis 3,4 pC. vom Volum des absorbirten Sauerstoffgases; diese Menge hängt nach ihm von der Intensität der Einwirkung ab, beträgt mehr bei der Absorption von reinem Sauerstoff als bei der von Sauerstoff aus einem Gemisch des letzteren mit einer grofsen Menge eines indifferenten Gases. Auch bei der Absorption von Sauerstoff durch eine alkalische Lösung von Gallussäure oder von Gerbsäure findet nach Boussingault Bildung von Kohlenoxyd statt.

Ueber die Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure;

von *A. Buchner.*

Vor neun Jahren habe ich auf die leichte Umwandlung der arsenigen Säure in das viel flüchtigere Arsenchlorid durch Chlorwasserstoff eine leichte Methode, eine arsenhaltige Schwefelsäure von Arsenik zu befreien, gegründet, welche einfach darin besteht, dafs durch die erhitzte Schwefelsäure

---

*) Compt. rend. LVII, 885.

ein Strom von salzsaurem Gas geleitet wird *). Diese Methode wurde von mir erst veröffentlicht, nachdem ich mich von ihrer leichten Ausführbarkeit hinlänglich überzeugt hatte. Aus concentrirter Schwefelsäure, in welcher absichtlich eine grofse Menge arseniger Säure aufgelöst worden war, wurde der Arsenik mit den salzsauren Dämpfen binnen kurzer Zeit so vollständig verflüchtigt, dafs mittelst des Marsh'schen Verfahrens selbst nach mehr als halbstündigem Hindurchleiten des Wasserstoffgases durch die glühende Röhre nicht die leiseste Spur eines metallischen Anfluges beobachtet werden konnte. Aus diesem öfter und immer mit gleichem Erfolg angestellten Versuche mufste ich wohl den Schlufs ziehen, dafs man die Schwefelsäure auf die beschriebene Weise leichter als nach irgend einem anderen Verfahren vom Arsenik vollkommen befreien könne.

Allein die Herren Bussy und Buignet haben, als sie meine Methode zur Reinigung einer arsenhaltigen Schwefelsäure anzuwenden versuchten, ein von dem meinigen abweichendes Resultat erhalten. Sie sagen in einer vor einigen Monaten über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlung **), dafs es ihnen trotz aller Vorsicht nie gelungen sei, auf diese Weise eine von Arsenik absolut reine Schwefelsäure zu erhalten. Nachdem sie durch die beinahe bis zum Kochpunkte erhitzte Säure länger als eine Stunde Chlorwasserstoffgas geleitet hatten, fanden sie, dafs wohl der gröfste Theil des Arseniks daraus verschwunden, dafs aber dennoch eine sehr merkliche Menge davon zurückgeblieben war. Eben so vergeblich versuchte Herr Bloxam **), und

*) Diese Annalen XCIV, 241.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. September 1863, p. 177.

***) Journ. of the Chem. Society XV, 52.

zwar schon früher, die Schwefelsäure durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffgas von Arsenik vollkommen zu befreien.

Nachdem ich von allen in der Arbeit der Herren Bussy und Buignet enthaltenen Thatsachen nähere Kenntnifs genommen hatte, konnte ich über die Ursache der Verschiedenheit unserer Beobachtungen keinen Augenblick mehr in Zweifel sein. Diese Chemiker haben nämlich durch eine Reihe sehr gründlicher Versuche bewiesen, dafs der Arsenik in der arsenhaltigen käuflichen Schwefelsäure meistens als Arsensäure und nur selten als arsenige Säure enthalten ist. Nun wissen wir aber durch Versuche, welche H. Rose vor beinahe fünf Jahren über das verschiedene Verhalten der salzsauren Lösungen der Oxyde des Arseniks bekannt gemacht hat *), dafs Arsensäure mit Chlorwasserstoffsäure nicht oder nur sehr unvollkommen in Arsenchlorid verwandelt und verflüchtigt wird. Ich halte es für nützlich, die Chemiker an diese Thatsache zu erinnern, indem ich das von H. Rose hierüber Mitgetheilte hier anführe. Dieser Chemiker sagt :

„Wird eine wässerige Lösung von arsenichter Säure mit Salpetersäure versetzt und der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat kein Arsenik, das als Arseniksäure in der Retorte zurückbleibt. Der Erfolg ist derselbe, wenn man eine chlorwasserstoffsaure Lösung der arsenichten Säure mit Salpetersäure versetzt und der Destillation unterwirft. Auch wenn man zu einer wässerigen Lösung von arsenichter Säure chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, oder wenn man durch die Lösung der arsenichten Säure in Chlorwasserstoffsäure Chlorgas leitet und darauf die Lösungen der Destillation unterwirft, so findet man im Destillate kein Arsenik, oder nur Spuren, die durchs Spritzen übergerissen worden

*) Monatsbericht der k. Academie der Wissenschaften zu Berlin; November 1858.

sind. — Wird eine Lösung von Arseniksäure mit Chlorwasserstoffsäure versetzt der Destillation unterworfen, so findet man im Destillate kein Arsenik und nur zuletzt gehen Spuren von Arsenikchlorid über; der Erfolg ist derselbe, wenn man zu der chlorwasserstoffsauren Lösung der Arseniksäure concentrirte Schwefelsäure hinzufügt."

Diese Beobachtungen Rose's finden ihre volle Bestätigung in Versuchen, welche vor einigen Monaten Fresenius von Herrn A. Souchay zur Beantwortung der Frage anstellen liefs *), ob sich aus einer siedenden Mischung von Arsensäure und Salzsäure Arsenik verflüchtige? Es stellte sich heraus, dafs bei Anwendung von concentrirter Salzsäure wohl etwas Arsen, aber doch immer nur eine sehr unbedeutende Menge verflüchtigt werde, dafs aber gar kein Arsen verloren gehe, wenn die Arsensäure mit gehörig (etwa mit der doppelten Menge Wassers) verdünnter Salzsäure erhitzt wird, vorausgesetzt, dafs bei länger fortgesetztem Erhitzen das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird. Auf diese Thatsache gründeten Fresenius und Babo schon vor mehreren Jahren die nun allgemein bekannte Methode, organische Substanzen, worin Arsenik oder andere Metallgifte nachgewiesen werden sollen, durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und Eintragen von chlorsaurem Kali zu zerstören **).

Diese Thatsachen zeigen klar, dafs Arsensäure und Chlorwasserstoff sich nicht wohl in Arsenchlorid und Wasser umsetzen lassen. Das der Arsensäure entsprechende Chlorid oder Superchlorid ($AsCl_5$) ist überhaupt nicht bekannt; wenn beim Erhitzen von Arsensäure mit concentrirter Salzsäure geringe Mengen von Arsenik verflüchtigt werden, so mag

*) Zeitschr. für analyt. Chemie, I. Jahrg. 1862, S. 448.

**) Diese Annalen XLIX, 296.

diefs daher kommen, dafs schon bei dieser Temperatur Spuren von Arsensäure zu arseniger Säure reducirt und in demselben Mafse in das dieser Säure entsprechende Chlorid umgewandelt worden. Das verschiedene Verhalten des Chlorwasserstoffs gegen arsenige Säure und Arsensäure erklärt mithin ganz befriedigend, warum man mittelst meiner Methode die Schwefelsäure nicht vollkommen von Arsenik reinigen kann, wenn dieser als Arsensäure darin vorhanden ist. Ich habe zum Ueberflusse mich direct hiervon überzeugt, indem ich in reiner concentrirter Schwefelsäure ein wenig Arsensäure auflöste und hierauf durch die erhitzte Säure viel länger als eine Stunde salzsaures Gas streichen liefs. Als hierauf diese Säure nach dem Marsh'schen Verfahren geprüft wurde, gab das damit entwickelte Wasserstoffgas schon in den ersten Momenten einen Anflug von Arsenik in der glühenden Röhre.

Um eine Schwefelsäure, welche Arsensäure enthält, auch nach meinem Verfahren reinigen zu können, mufs die Arsensäure nothwendig zuerst zu arseniger Säure reducirt werden, was sich mit der gröfsten Leichtigkeit vollführen läfst. Man braucht nur in die zu reinigende Säure ein Paar Stückchen Kohle zu werfen und sie damit zu erhitzen, so wird die Arsensäure durch die sich entwickelnde schweflige Säure in kurzer Zeit so vollständig in arsenige Säure verwandelt, dafs hierauf durch das salzsaure Gas jede Spur von Arsenik daraus entfernt wird. Man kann das Erhitzen mit Kohle und das Durchleiten von salzsaurem Gas sogar gleichzeitig vornehmen, und da die käufliche arsenhaltige Schwefelsäure den Arsenik meistens als Arsensäure enthält, wie Bussy und Buignet gezeigt haben, so wird man, um einer weiteren Prüfung überhoben zu sein, gut thun, bei der Reinigung nach meiner Methode jedesmal Kohle mit anzuwenden, gleichviel ob der Arsenik als Arsensäure oder als

arsenige Säure in der Schwefelsäure vorhanden ist. Eine Schwefelsäure, in welcher Arsensäure aufgelöst worden war, zeigte sich nach solcher Behandlung absolut arsenfrei, denn das mit dieser Säure entwickelte Wasserstoffgas bildete, nachdem es länger als eine Stunde durch eine glühende Röhre von engem Durchmesser geleitet worden war, nicht den mindesten Arsenspiegel; an dem aus der Spitze der Röhre austretenden Gase war durchaus nicht der üble knoblauch- oder kakodylartige Geruch wahrzunehmen, der nie fehlt, wenn dem Wasserstoffgase auch nur die geringsten Spuren Arsenwasserstoffs beigemischt sind, und mir immer ein Vorbote des auftretenden Arseniks ist.

Die Herren Bussy und Buignet reinigen eine arsenhaltige Schwefelsäure durch Destillation, welche immer eine unangenehme Operation ist und nur ein reines Product liefert, wenn der Arsenik als Arsensäure zugegen ist, wefshalb man die etwa vorhandene arsenige Säure zuvor zu Arsensäure oxydiren mufs. Ich hingegen befolge unter Vermeidung der Destillation den umgekehrten Weg; ich lasse nämlich die in der Schwefelsäure aufgelöste Arsensäure zu arseniger Säure reduciren, um diese hierauf auf die schon früher beschriebene und leicht ausführbare Weise als Chlorarsenik zu verflüchtigen.

Ueber die Durchdringbarkeit des Eisens für Gase bei hohen Temperaturen;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost* *).

Zu dem folgenden Versuch wurde ein Rohr aus Gufsstahl angewendet, welcher so wenig Kohlenstoff enthielt, dafs

*) Im Auszug aus Compt. rend. LVII, 966.

er sich nicht mehr härten liefs, und so weich war, dafs er in der Kälte zu einem Rohr von 3 bis 4 Millimeter Stärke ausgezogen werden konnte. An dieses, der Länge nach also ohne Löthung hergestellte Rohr wurden an beiden Enden mit Silber zwei dünnere Kupferröhren angelöthet und in diese, nach dem Einlegen des eisernen Rohrs in ein in einem Ofen befindliches Porcellanrohr, Glasröhren gekittet, deren eine mit einem Wasserstoff-Entwickelungsapparat in Verbindung gebracht werden konnte, während die andere zu einer 80 Centimeter langen senkrechten Röhre umgebogen war, die in Quecksilber tauchte. Es wurde, während das eiserne Rohr auf eine hohe Temperatur erhitzt war, 8 bis 10 Stunden lang Wasserstoff durch sie geleitet, so dafs die Einwirkung des Wasserstoffs auf die Wandungen des Rohrs erschöpft und alle atmosphärische Luft und etwaige Feuchtigkeit ausgetrieben war; als nun die das Wasserstoffgas zuführende Glasröhre abgeschmolzen wurde, stieg das Quecksilber in der verticalen Glasröhre sehr rasch, 3 bis 4 Centimeter in der Minute, und zwar rascher, wenn die Hitze im Ofen verstärkt wurde. Es stellte sich im Innern des Apparates ein fast luftleerer Raum her, in Folge davon, dafs das Wasserstoffgas dem äufseren Druck der Atmosphäre entgegen durch das Eisen hindurchging. Unentschieden bleibt noch, ob für das durch das Eisen austretende Wasserstoffgas etwas Stickgas in das Rohr eintritt.

Ueber die Identität des s. g. Chlorphenyls und des einfach-gechlorten Benzols;

von *A. Riche* *).

Mit Bezug auf Church's Angabe **), dafs das aus Benzol dargestellte einfach-gechlorte Benzol sich in jeder von ihm untersuchten Beziehung mit dem durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenol dargestellten Chlorphenyl identisch zeige und unter Erinnerung an seine eigene frühere Untersuchung ***) des letzteren hebt Riche Folgendes hervor. Das rohe einfach-gechlorte Benzol giebt nach Church mit heifser alkoholischer Kalilösung Chlorkalium und Phenol. Das reine Chlorphenyl aber wird nach Riche, wie Derselbe von Neuem bestätigt fand, bei 15stündigem Erhitzen mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzener Röhre auf die Siedehitze nicht merklich verändert; Wasser scheidet nachher fast die ganze Menge des Chlorphenyls unverändert ab und in der wässerigen Kalilösung bringt nach dem Neutralisiren derselben mit Salpetersäure salpetersaures Silber keinen merklichen Niederschlag hervor.

---

*) Im Auszug aus dem Bulletin de la société chimique (Analyse des mémoires de chimie pure) V, 501.

**) Diese Annalen CXXVIII, 216.

***) Daselbst CXXI, 357.

Ausgegeben den 25. Mai 1864.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXX. Bandes drittes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der Diglycolsäure;

von *W. Heintz.*

Durch die Arbeiten von Pasteur ist dargethan, dafs die Aepfelsäure gleich wie die Weinsäure Modificationen bilden kann, die sich besonders durch ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht unterscheiden. Man kennt eine active, nach links drehende und eine inactive Aepfelsäure.

Später wurde von mir *) die mit der Aepfelsäure isomere Paraäpfelsäure entdeckt, welche ich aus Monochloressigsäure durch Zersetzung mittelst basischer Substanzen neben Glycolsäure erhielt. Fast gleichzeitig stellte Wurtz**) dieselbe Säure aus dem Diäthylenalkohol dar, indem er ihn mit Salpetersäure oxydirte. Er nannte sie Diglycolsäure, welchen Namen ich dann ***) adoptirte, da er offenbar die Constitution derselben besser andeutet, als der Name Paraäpfelsäure.

Neuerdings hat nun Kämmerer †) wiederum eine der Aepfelsäure isomere Säure angezeigt, die er Isomalsäure

) Pogg. Ann. CIX, 470.

**) Compt. rend. LI, 162*; diese Annalen CXVII, 186*.

***) Pogg. Ann. CXV, 280*.

†) Journ. f. pract. Chemie LXXXVIII, 321*.

nennt, und welche er aus einem Silbersalz abgeschieden hat, das sich aus einer sogenannten Vervielfältigungsflüssigkeit der Photographen abgesetzt hatte. Aufserdem giebt er an, dafs die nach der Methode von Kekulé aus Monobrombernsteinsäure gewonnene Säure ebenfalls verschieden sei von den beiden Aepfelsäuren sowohl, als von der Isomalsäure.

Wir würden demnach jetzt fünf verschiedene isomere Körper von der Zusammensetzung der Aepfelsäure kennen. Kämmerer zählt nur vier derselben auf. Offenbar ist ihm, so wie Carius, der über seine Untersuchung der naturhistorischen Gesellschaft in Heidelberg vorgetragen hat, die Existenz der Diglycolsäure unbekannt. Es ist diefs um so mehr zu bedauern, als dieselbe mit der Isomalsäure grofse Aehnlichkeit hat, und daher die Frage entsteht, ob diese Säuren nicht identisch sein möchten. Dagegen spricht freilich, dafs die dem Augit ähnlichen Krystalle der freien Isomalsäure nach Kämmerer luftbeständig und wasserfrei sein sollen, während die graden rhombischen Prismen der Diglycolsäure mit einem Molecul Wasser ($H^2\Theta$) krystallisiren, welches sie bei trockener Luft, ohne zu zerfallen, abgeben, indem sie weifs und undurchsichtig werden. Auch die Beschreibung der Eigenschaften der wenigen Salze der Isomalsäure, welche Kämmerer untersucht hat, weicht in manchen Punkten von den Angaben ab, welche ich über die entsprechenden diglycolsauren Salze gemacht habe. Indessen wäre ohne Zweifel eine vergleichende Untersuchung der Diglycolsäure und Isomalsäure erforderlich, bevor die Nichtidentität derselben entschieden ausgesprochen werden dürfte.

Kämmerer bezeichnet das Silbersalz der Isomalsäure als characteristisch. Gerade das Silbersalz der Diglycolsäure habe ich nicht näher untersucht, weil es früher Wurtz analysirt hatte. Kämmerer beschreibt das isomalsaure Silberoxyd als einen weifsen, anfangs flockigen Niederschlag,

der durch Erwärmen mit Wasser in sechsseitige, mikroscopische Täfelchen verwandelt wird.

Bei einem Versuch, das diglycolsaure Silberoxyd darzustellen, erhielt ich es als einen anfangs flockigen Niederschlag, der unter dem Mikroscop nur ganz undeutlich krystallinisch erschien. Hier und da glaubte ich concentrisch gruppirte Nadeln zu erkennen. Beim Erhitzen mit Wasser gingen diese Nadeln in deutliche sechsseitige Täfelchen über, die aber auch unter dem Mikroscop zu klein erschienen, als dafs es möglich gewesen wäre, die Winkel derselben genau zu messen. Diese Kryställchen sind eigentlich rhombische Tafeln mit einem Winkel von circa 100°, deren spitze Winkel aber in den allermeisten Fällen mehr oder weniger, wie es scheint, grade abgestumpft sind.

Hiernach dürfte meine Vermuthung, die Isomalsäure sei nichts anderes als Diglycolsäure, nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen. Leider hat Kämmerer das Kalksalz seiner Säure nicht untersucht. Der diglycolsaure Kalk zeichnet sich bekanntlich durch die aufserordentliche Schwerlöslichkeit, durch seine Krystallisirbarkeit und seinen reichen Gehalt an Krystallwasser ($6\,H^2\Theta$) aus.

Die Bildung der Diglycolsäure aus dem Diäthylenalkohol erklärt Wurtz sehr einfach durch die Umwandlung der beiden Atome Aethylen, welche sich in diesem Alkohol befinden, in zwei Atome des zweiatomigen Radicals der Glycolsäure, des Oxäthylenyls ($C^2H^2\Theta$). Sowie der Aethylenalkohol (Glycol) durch Oxydation in Glycolsäure übergeht, so mufs der Diäthylenalkohol durch dieselbe chemische Action Diglycolsäure liefern. Folgende Gleichungen erläutern den Vorgang:

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C^2H^4\\ H\end{array}\right\}\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta,\ \Theta^2 \;=\; \left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C^2H^2\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta,\ \left.\begin{array}{r}H\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C^2H^4\\ \left.\begin{array}{r}C^2H^4\\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta,\ \Theta^4 = \left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C^2H^2\Theta\\ \left.\begin{array}{r}C^2H^2\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta,\ 2\left.\begin{array}{r}H\\ H\end{array}\right\}\Theta.$$

Diese Reaction war eben der Grund, wefshalb Wurtz diese Säure Diglycolsäure nannte. Ich *) habe mich später bemüht, in der Synthese derselben weitere Beweise für die Ansicht, dafs in der Diglycolsäure zwei Atome des zweiatomigen Radicals der Glycolsäure enthalten seien, aufzufinden, allein diese Versuche waren nicht mit Erfolg gekrönt. Dessen ungeachtet hielt ich **) die Formel :

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{C^2H^2\Theta} \\ \left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2\Theta} \\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}\Theta \\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta$$

aufrecht, indem ich mich auf die Versuche von Wurtz stützte ***). — Aus dieser Formel ist ersichtlich, dafs ich die Diglycolsäure als Glycolsäure $\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2\Theta} \\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta \\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta$ ansehe, in welcher ein Aequivalent extraradicalen Wasserstoffs durch das einatomige Radical der Glycolsäure, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2\Theta} \\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta$ vertreten ist, und da der extraradicale Wasserstoff desselben in der Diglycolsäure durch Metalle leicht ersetzt werden kann, so mufs das Radical Aciglycolyl $\left(\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2\Theta} \\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\right)$ oder besser $\left.\begin{array}{l}\mathrm{CH^2} \\ \left.\begin{array}{r}\mathrm{C\Theta} \\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}$ als entfernteres Radical dieser Säure angesehen werden.

Ist diefs der Fall, so läfst sich erwarten, dafs die Diglycolsäure bei geeigneter Behandlung in Glycolsäure wird rückverwandelt werden können. Einen Beweis dafür habe ich früher schon dadurch geliefert, dafs ich nachwies †), dafs die Diglycolsäure bei der trockenen Destillation in der That etwas Glycolsäure liefert, während allerdings der gröfste Theil der Säure unzersetzt übergeht. Es ist nicht zu er-

---

) Pogg. Ann. CXV, 456 ff.

**) a. a. O. S. 281*.

***) a. a. O. S. 465*.

†) Diese Annalen CXXVIII, 129*.

warten, dafs die Diglycolsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure einfach in Glycolsäure umgewandelt werden könne, weil jenes Reagens nur Wasserstoff zuführen kann, zur Diglycolsäure aber Wasser hinzukommen mufs, wenn sie in Glycolsäure übergehen soll.

In einer früheren Arbeit habe ich*) aber dargethan, dafs die Oxacetsäuren, d. h. diejenigen Körper, die als Glycolsäure betrachtet werden können, in der der negative Wasserstoff durch ein Alkoholradical vertreten ist, unter der Einwirkung des Jodwasserstoffs in die Jodverbindung des Alkoholradicals, Glycolsäure und Essigsäure übergeführt werden. Es war zu erwarten, wenn anders die Zusammensetzung der Diglycolsäure mit Recht durch obige Formel ausgedrückt werden darf, dafs auch die Diglycolsäure durch Jodwasserstoff in Glycolsäure und Essigsäure verwandelt werden könne nach der Gleichung :

$$C^4H^6O^5, 2\,JH = C^2H^4O^2, C^2H^4O^3, 2\,J.$$

Da aber die Glycolsäure selbst durch Jodwasserstoff in Essigsäure übergeführt werden kann, so liegt es nahe, dafs allein von dem Umstand, welcher von den beiden agirenden Körpern im Ueberschufs vorhanden ist, es abhängig ist, ob das Product der Action nur aus Essigsäure, oder aus Essig- und Glycolsäure besteht. Ist Jodwasserstoff überschüssig, so mufs Essigsäure allein das Endproduct der Zersetzung sein, waltet dagegen die Diglycolsäure vor, so mufs neben Essigsäure Glycolsäure entstehen. Erstere Zersetzung kann durch die Gleichung

$$C^4H^6O^5, 4\,JH = 2\,(C^2H^4O^2), H^2O, 4\,J$$

ausgedrückt werden.

Versuche haben gelehrt, dafs beide Voraussetzungen gerechtfertigt sind.

) Pogg. Ann. CXIV, 475.

Als ich Diglycolsäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure in einem zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 120° C. erhitzte, war eine tiefbraune Flüssigkeit entstanden, in der das ausgeschiedene Jod aufgelöst blieb. Gase hatten sich nicht gebildet. Als die Flüssigkeit der Destillation unterworfen wurde, ging eine stark saure, dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit über, während eine noch dunkeler gefärbte zurückblieb, aus der sich nun eine bedeutende Menge Jod abgeschieden hatte. Dieses wurde durch Filtration getrennt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet, wobei nur eine Spur einer nicht flüchtigen Substanz zurückblieb, die mit Kalk gesättigt nur eine sehr kleine Menge eines jodhaltigen Salzes erzeugte. Glycolsaurer und diglycolsaurer Kalk konnte darin nicht entdeckt werden.

Das Destillat schüttelte ich zuerst mit Quecksilber, um das freie Jod zu entfernen, worauf die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und dann wieder mit Weinsäure stark übersättigt wurde. Bei der Destillation ging nun eine stark saure Flüssigkeit über, welche mit kohlensaurem Natron neutralisirt und verdunstet eine verhältnifsmäfsig grofse Menge eines Natronsalzes lieferte, das alle Eigenschaften des essigsauren Natrons besafs.

Die Lösung desselben in Wasser wurde nämlich mit Eisenchlorid tief roth gefärbt und entwickelte mit Schwefelsäure vermischt den Geruch nach Essigsäure. Die alkoholische Lösung stiefs auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure beim Kochen der Mischung den characteristischen Geruch des Essigäthers aus. Als die wässerige Lösung desselben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gemischt wurde, entstand ein weifser Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser sich zwar grau färbte, aber aus der filtrirten heifsen Lösung schieden sich wieder Krystalle mit allen Eigenschaften

des essigsauren Quecksilberoxyduls aus. Genau eben so verhielt sich salpetersaures Silberoxyd.

Wenn hiernach schon kein Zweifel mehr sein kann, dafs die Säure in diesem Natronsalze reine Essigsäure war, so habe ich doch die Sicherheit dieses Schlusses durch die Analyse des Silbersalzes derselben befestigen zu müssen geglaubt.

0,3307 Grm. des einmal umkrystallisirten Salzes lieferten 0,2137 Grm. Silber. Das Salz enthielt hiernach 64,62 pC. Silber; nach der Rechnung unter der Voraussetzung, dafs es reines essigsaures Silberoxyd sei, soll es 64,67 pC. Silber enthalten.

Bei einem Versuch, der mit überschüssiger Diglycolsäure, genau wie der beschriebene, ausgeführt wurde, waren die Erscheinungen ähnlich aber nicht gleich. Nach zwölfstündiger Einwirkung der Wärme auf das Gemisch von Diglycolsäure mit Jodwasserstoff war eine dunkelbraune Flüssigkeit entstanden, die kein Jod abgeschieden hatte. Als sie der Destillation unterworfen wurde, ging neben vielem Jod eine bräunliche gelbgefärbte Flüssigkeit über, die nur Spuren von Jodwasserstoff enthielt. Sie wurde von dem Jod abfiltrirt, mit Quecksilber geschüttelt und von Neuem filtrirt. Ihr Geruch war der einer ziemlich starken Essigsäure. Alle eben schon erwähnten Reactionen wiesen übereinstimmend die Gegenwart dieser Säure nach.

In dem Rückstand in der Retorte, welcher mit etwas Wasser verdünnt worden war, fand sich nun auch etwas ausgeschiedenes Jod. Er ward filtrirt und unter 100° C. zur Trockene verdunstet. Der noch etwas Jod enthaltende Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit Quecksilber geschüttelt, nochmals filtrirt und nun kochendheifs mit Kalk gesättigt. Die hinreichend concentrirte filtrirte Flüssigkeit setzte zunächst Krystalle von diglycolsaurem Kalk ab. Die davon getrennte, weiter eingedampfte Mutterlauge erstarrte

beim Erkalten ganz wie eine concentrirte Lösung von glycolsaurem Kalk.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren dieses Salzes benutzte ich es zu einer Wasser- und einer Kalkbestimmung, um seine Identität mit dem glycolsauren Kalk aufser Zweifel zu setzen.

0,2324 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° C. 0,0651 Grm. an Gewicht und hinterliefsen geglüht 0,0500 Grm. Kalkerde, entsprechend 28,01 pC. Wasser und 21,51 pC. Kalkerde.

Die Formel

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C^2H^2O\\H\end{array}\right\}O\\Ca\end{array}\right\}O + 2\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O$$

verlangt 27,48 pC. Wasser und 21,37 pC. Kalk *).

Vorstehende Versuche liefern den Beweis, dafs in der That, so wie die Diglycolsäure in die Lage versetzt wird, Wasserstoff aufzunehmen, die beiden Radicale Aethylenyl in derselben von einander getrennt werden. Beim Beginn der Einwirkung wird neben Essigsäure Glycolsäure gebildet. Wird die Zersetzung bis zu Ende geführt, so entsteht aus der Glycolsäure ebenfalls noch Essigsäure. Die Analogie zwischen der Diglycolsäure und den Oxacetsäuren liegt durch diese Versuche deutlich vor.

Allerdings lehren sie auch sehr wichtige Unterschiede beider kennen. Diese basiren aber weniger auf wesentlich verschiedener chemischer Structur derselben, als vielmehr darauf, dafs in dem einen Falle das an die Stelle des negativen Wasserstoffs der Glycolsäure getretene Radical ein Alkoholradical ist, welches sich selbst bei Gegenwart von Wasser leicht mit Jod verbinden kann, während in der Diglycolsäure diese Stelle das Aciglycol einnimmt, welches, wenn es überhaupt im Stande ist, sich mit Jod zu verbinden, in dieser Ver-

---

*) In Betreff des Wassergehalts des lufttrockenen glycolsauren Kalks siehe Pogg. Ann. CXXII, 259.

bindung bei Gegenwart von Wasser nicht bestehen kann, durch dasselbe vielmehr in Glycolsäure und Jodwasserstoffsäure übergehen mufs. Man könnte sich den Vorgang so vorstellen, dafs im ersten Moment aus der Diglycolsäure unter dem Einflufs der Jodwasserstoffsäure Jodaciglycolyl und Glycolsäure entstände, nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}O\\ H\end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix}J\\ H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ H\end{matrix}\right\}O\\ H\end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ H\end{matrix}\right\}O\\ J\end{matrix}\right\},$$

dafs dann das Jodaciglycolyl durch Wasser in Glycolsäure und Jodwasserstoffsäure übergeführt würde nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ H\end{matrix}\right\}O\\ J\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}J\\ H\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\ H\end{matrix}\right\}O\\ H\end{matrix}\right\}O$$

und dafs die Bildung der Essigsäure erst durch weitere Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die Glycolsäure eintrete. Diese Annahme, welche die vollständige Analogie der Zersetzung der Diglycolsäure und der Oxacetsäuren herstellen würde, ist jedoch so lange ungerechtfertigt, als die Existenz eines Jodaciglycolyls nicht fest steht.

Durch diese Betrachtung zu der Frage geführt, wie sich die der Jodwasserstoffsäure so ähnliche, sich aber wesentlich dadurch, dafs sie nicht reducirend wirkt, von ihr unterscheidende Chlorwasserstoffsäure gegen Diglycolsäure verhält, habe ich einen Versuch in ganz ähnlicher Weise auch mit dieser Säure angestellt. Das Resultat desselben scheint in der That dafür zu sprechen, dafs die Zersetzung in den angedeuteten zwei Phasen verläuft.

Nachdem Diglycolsäure gemischt mit rauchender Salzsäure zwölf Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120° C. erhitzt worden war, dampfte ich die vollständig farblose Lö-

süng im Wasserbade ein und verwandelte den Rückstand in Kalksalz. Es war leicht, eine kleine Menge diglycolsauren Kalks von einer weit gröfseren von glycolsaurem Kalk zu trennen.

Bei einem zweiten Versuch steigerte ich, da die Zersetzung unvollkommen stattgefunden hatte, die Temperatur auf 130 bis 140° C., aber auch diefsmal wurde aus dem Producte noch eine nicht unbedeutende Menge diglycolsauren Kalks erhalten. Bei diesem Versuch hatte ich, um zu prüfen, ob keine flüchtige Substanz entstanden war, die Mischung zuerst destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch, dann mit Weinsäure wieder sauer gemacht und nochmals destillirt. Dieses Destillat reagirte sauer freilich nur sehr schwach und behielt diese Reaction auch, als es nochmals destillirt wurde. Ich neutralisirte es mit Kalk, erhielt aber nur eine Spur eines Kalksalzes, das jedoch in einem Tropfen Wasser gelöst und mit ebenfalls einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, den Geruch nach Essigsäure deutlich ausstiefs. Weitere Versuche konnte ich der geringen Menge wegen damit nicht anstellen. Hieraus scheint hervorzugehen, dafs auch die Chlorwasserstoffsäure unter Umständen, wenn auch nur sehr schwach reducirend wirken kann.

Glycolsäure ist also das einzige Hauptproduct der Zersetzung der Diglycolsäure unter dem Einflufs der Salzsäure bei einer Temperatur von 130 bis 140° C. Wollte ich daraus den Schlufs ziehen, die Verwandlung der Diglycolsäure in Glycolsäure durch die Wasserstoffsäuren gehe in der That in den erwähnten zwei Phasen vor sich, so würde ohne Zweifel eingewendet werden, dieselbe geschehe gar nicht durch diese Säuren, sondern vielmehr durch das in denselben mit in Anwendung gekommene Wasser, da ja Diglycolsäure

in zwei Molecüle Glycolsäure übergehen kann, wenn sie ein Molecul Wasser aufnimmt.

Dagegen spricht allerdings der Umstand, dafs sowohl die Jod- als die Chlorwasserstoffsäure in concentrirtestem Zustande angewendet worden waren. Indessen habe ich auch einen directen Versuch angestellt, der diesen Einwurf als gänzlich unbegründet zurückweist.

Eine wässerige Lösung von Diglycolsäure, welche zwölf Stunden bei einer Temperatur von 130 bis 140° C. erhalten worden war, lieferte ein neutral reagirendes Destillat und ein Kalksalz, welches ganz aus diglycolsaurem Kalk bestand; selbst aus den letzten Mutterlaugen von der Krystallisation des ersteren Salzes gelang es mir nicht, auch nur eine kleine Menge des glycolsauren Salzes zu erhalten.

Die Lösung des Kalksalzes war, indem sie krystallisirte im Wasserbade, verdunstet worden. Defshalb enthielt dieses Salz auch weniger Krystallwasser, als das in der Kälte angeschossene. Schon öfter hatte ich bemerkt, dafs der in der Wärme gebildete diglycolsaure Kalk in anderer Weise krystallisirte, als dieses. Ich beutzte defshalb diese Gelegenheit, um den Wassergehalt desselben zu bestimmen.

0,2292 Grm. desselben verloren bei 190° C. 0,0613 Grm. Wasser, entsprechend 26,74 pC.

3 $H^2Θ$ entsprechen allerdings nur 24 pC. Wasser. Doch glaube ich, dafs Beimengung einer kleinen Menge des wasserreicheren Salzes die Ursache war, dafs die Analyse zu viel Wasser geliefert hat, dafs also die Formel des in der Wärme krystallisirten diglycolsauren Kalks $Ɵ^4H^4Ca^2Θ^5 + 3 H^2Θ$ ist.

Dafs das Salz aber wirklich diglycolsaurer Kalk war, ergiebt sich aus der Bestimmung des Kalkgehaltes des rückständigen wasserfreien Salzes.

0,1679 Grm. desselben hinterlieſsen nämlich 0,0545 Grm. Kalk, entsprechend 32,46 pC. Der wasserfreie diglycolsaure Kalk enthält 32,56 pC. Kalk.

Ganz analog verhalten sich die Oxacetsäuren. Amoxacetsäure mit Wasser zwölf Stunden bis 140° C. erhitzt, war nicht zersetzt. Wurde die Lösung mit Kalk gesättigt und verdunstet, so löste sich der Rückstand, der alle Eigenschaften des amoxacetsauren Kalks behielt, in Alkohol bis auf eine ganz unbedeutende Spur auf, welcher unlösliche Rückstand möglicher Weise etwas glycolsaurer Kalk sein konnte.

Durch diese Versuche gelangt die Annahme, daſs bei der Zersetzung der Diglycolsäure durch die Wasserstoffsäuren zuerst neben Glycolsäure die Haloïdverbindung des Aciglycolyls entsteht, welches sich aber durch Wasser sofort in Glycolsäure und die Wasserstoffsäure des Haloïds zersetzt, allerdings zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit. Das ist aber gewiſs, daſs man nun annehmen darf, die Diglycolsäure werde auch durch Jodwasserstoff zunächst ganz in Glycolsäure umgewandelt, und diese gehe erst durch die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure in Essigsäure über.

Der Umstand aber, daſs durch Salzsäure nur ein hauptsächliches Zersetzungsproduct aus der Diglycolsäure gebildet wird, ist insofern von ganz besonderer Wichtigkeit, als darin ein entschiedener Beweis für die Richtigkeit des Satzes, in der Diglycolsäure seien zwei Aequivalente des zweiatomigen Radicals der Glycolsäure enthalten, gefunden werden kann. Denn sowie zwei Atome Monochloressigsäure, von denen jedes ein Atom des Radicals Oxäthylenyl enthält, bei der Bildung eines Atoms Diglycolsäure concurriren, so zerfällt ein Atom des letzteren durch Salzsäure in zwei Atome Glycolsäure, von denen wiederum jedes ein Atom desselben

Radicals Oxäthylenyl enthält. Der Schlufs liegt nahe, dafs auch in der Diglycolsäure diese beiden Radicale Oxäthylenyl enthalten gedacht werden müssen und das wird am Besten ausgedrückt durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O \\ C^2H^2O \\ H\end{matrix}\right\} O\end{matrix}\right\} O \\ H\end{matrix}\right\} O.$$

Halle, den 16. Februar 1864.

Beiträge zur Kenntnifs des Coniins;

von Prof. *Theodor Wertheim* *).

II.

1. Azoconydrin.

Gestützt auf einen Versuch zur Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins stellte ich in meiner ersten, unter obigem Titel veröffentlichten Arbeit (siehe diese Annalen CXXIII, 157) für diese Substanz die Formel $C_{32}H_{64}N_8O_4$ auf.

Allein indem ich seither diesen Versuch mit gesteigerten Beimischungen von permanentem Gas mehrfach wiederholte, gewann ich die Ueberzeugung, dafs die damals ausgeführte Bestimmung ein völlig irrthümliches Resultat geliefert habe; denn in dem Mafse, als das Verhältnifs dieser Beimischung stieg, erhielt ich nach und nach immer kleinere Dampfdichten, bis sich zuletzt, und zwar erst bei einer Beimischung von 12 bis 19 Volumen permanenten Gases auf 1 Volum Azocony-

---

*) Aus den Sitzungsberichten der Wiener Academie vom Verfasser mitgetheilt.

drindampf, nahezu constante Werthe ergaben, aus denen sich (atmosphärische Luft = 1) die Dampfdichte des Azoconydrins = 5,39, und mithin die Formel dieser Substanz = $C_8H_{16}N_2O$ ableiten liefs.

Der damals begangene Irrthum wurde hauptsächlich durch die unrichtige Beobachtung herbeigeführt, dafs die bei jenem Versuche in Anwendung gebrachte Gasmenge bei der dort eingehaltenen Temperatur hingereicht habe, die ganze Menge des in die Substanzröhre eingetragenen Azoconydrins in Dampf zu verwandeln. Ich schlofs diefs, wie ich in jener Publication mittheilte, aus dem Umstande, dafs die gelbrothen Tröpfchen von Azoconydrin, welche während der früheren Stadien der Operation auf dem Quecksilbermeniscus bemerkt werden konnten, im letzten Stadium der Erwärmung vollständig verschwunden waren.

Da nun aber meinen neueren Erfahrungen zufolge selbst eine weit gröfsere Menge Wasserstoffgas, als dort zur Verwendung kam, noch nicht hingereicht haben würde, diefs zu bewirken, so mufs ich wohl zur Erklärung dieses Widerspruches annehmen, dafs bei jenem Versuche ein eigenthümlicher Umstand eingetreten sei, den ich bei Anstellung der späteren Versuche noch mehrfach beobachtete.

Das hakenartig umgebogene Ende, an welchem die Substanzröhre innerhalb des zu erwärmenden Raumes hängt, kann nämlich, weil es als der höchste Theil der ganzen Substanzröhre am Meisten dem abkühlenden Einflusse der äufseren Luft ausgesetzt ist *), unter Umständen eine Art von Vorlage bilden, in welcher sich die in dem Körper der Substanzröhre

*) Ein bis zu diesem Punkte und zugleich bis zu dem oberen Ende des Quecksilberfadens in das Luftbad eingesenktes Thermometer zeigte fast immer um 0,1° C. weniger, als wenn es bis zur Mitte der Substanzröhre eingesenkt wurde.

gebildeten Dämpfe in grofser Menge condensiren, und es kann dann geschehen, dafs, während weder auf der Oberfläche des Quecksilbers, noch an den Wandungen des Körpers der Substanzröhre wahrnehmbare Mengen von tropfbarer Flüssigkeit condensirt sind, eine sehr beträchtliche Quantität derselben in dem hakenförmigen Ende angesammelt ist. Diese Erscheinung, die ich, wie erwähnt, im weiteren Verlaufe meiner einschlägigen Versuche öfters beobachtete, mag wohl auch bei dem in Rede stehenden Versuche stattgefunden haben und damals meiner Beobachtung entgangen sein.

Ich habe bereits erwähnt, dafs es (bei der in Anwendung gebrachten Temperatur) nicht weniger als 12 bis 15 Volumen permanenten Gases auf 1 Volum Azoconydrindampf bedarf, um das wahre specifische Gewicht des Azoconydrindampfes zu erhalten. Nun liegt es aber auf der Hand, dafs jedes an und für sich noch so brauchbare Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte einer Substanz in dem Mafse minder brauchbar und verläfslich werden mufs, als die Natur des zu untersuchenden Dampfes eine gröfsere Beimengung von permanentem Gas erfordert; denn so unbedeutend ein Fehler von $1/2$ bis 1^0 C. in der Temperaturbestimmung bei Temperaturdifferenzen von 150^0 C. für das Resultat des Versuches ist, wenn es sich hierbei um die Volumbestimmung von ungemischtem Dampfe handelt, so bedeutend wird er sofort, sobald es sich um die Volumbestimmung eines Dampfes handelt, dem ein grofser Ueberschufs von permanentem Gase beigemischt ist. Bezeichnet man nämlich mit v das ursprüngliche Volum des Gases und mit V das Gesammtvolum des Gases und Dampfes nach erfolgter Erwärmung, ferner mit v' das Volum, welches das Gas für sich nach erfolgter Erwärmung einnimmt, und endlich mit v'' das Volum des gebildeten Dampfes, so erhält man, da v' (bei gleichbleibendem Drucke) $= v \,.\, (1 + 0{,}003665\, t^0)$ ist :

$$V = v\,(1 + 0{,}003665\,t^0) + v'',$$

mithin

$$v'' = V - v\,(1 + 0{,}003665\,t^0).$$

Man sieht aus dem letzten Ansatze, dafs der volle Betrag des Fehlers, den eine falsche Temperaturbestimmung für die Volumberechnung von v' ergiebt, auf die Berechnung von v'' übertragen wird, und nimmt man nun an, dafs v'' $n$mal in v' enthalten ist, so ist hiermit auch der begangene Fehler für die procentische Berechnung im Verhältnisse von $1 \div n$ gewachsen. So würde, um einen concreten Fall zu setzen, ein Fehler von 1° C. in der Temperaturbestimmung bei der Erwärmung von 21° auf 170° C. für ein Gemenge von 1 Volum Azoconydrindampf mit 12,2 Volumen permanentem Gas statt der Dampfdichte 5,39 die Dampfdichte 5,75 ergeben.

Unter diesen Verhältnissen schien es mir für die sichere Ausführung des Versuches in hohem Grade wünschenswerth, eine verläfslichere Grundlage für die Temperaturbestimmung zu gewinnen, als die Anzeigen von Einem oder mehreren in das Luftbad eingesenkten Quecksilberthermometern zu liefern vermochten.

Ich bediente mich hierzu des folgenden Verfahrens. Dem Glasballon, welcher bei meinen früheren Versuchen als Luftbad gedient hatte, wurde ein cylindrisches Gefäfs von Eisenblech mit langem und engem Halse substituirt.

Der Ausdehnungscoëfficient der anzuwendenden Glassorte wurde durch einen besonderen Versuch nach dem Kopp'schen Verfahren bestimmt. Es entfiel somit für diese Versuche die Anwendung jener zweiten Glasröhre, die in meiner früheren Mittheilung über diesen Gegenstand als Gewichtsthermometer bezeichnet wird. Allein statt dieses Gewichtsthermometers wurde der Substanzröhre eine Art von Luftthermometer beigegeben. Substanzröhre und Luftthermometer stellten hierbei vollkommen gleichförmig gestaltete, aus einer und derselben

Glasröhre angefertigte Glasgefäſse dar und enthielten auch die gleiche Beschickung; nur daſs das Luftthermometer bloſs Quecksilber und Gas aufzunehmen hatte, während bei der Substanzröhre zu den annähernd gleichen Quecksilber- und Gasmengen noch die mit der Substanz gefüllte Glashülse hinzukam.

Da nun diese beiden Glasröhren bei nahezu gleicher Oberfläche und gleichem Inhalt in der Achse des eisernen Cylinders und zwar in gleichem Abstande von seiner Boden- und Deckenfläche aufgehängt werden *), so konnte wohl ohne irgend eine Frage eine vollkommen gleiche Erwärmung für beide vorausgesetzt werden, und es bedurfte dann nur noch einer annähernd richtigen Temperaturanzeige mittelst eines gleichzeitig eingesenkten Quecksilberthermometers, um aus der Ausdehnung, welche das Gas im Luftthermometer thatsächlich erfahren hatte, eine ungleich genauere Temperaturanzeige ableiten zu können. Ich werde auf den dabei einzuhaltenden Rechnungsmodus weiter unten ein wenig näher eingehen und will jetzt die Details der Ausführung des Versuches, so weit sie in Folge der Beimischung von permanentem Gas von den in meiner früheren Mittheilung bereits geschilderten abweichen, zur Kenntniſs des Lesers bringen.

Sowohl bei der Substanzröhre wie beim Luftthermometer wird das zum Aufhängen bestimmte hakenförmige Ende an dem abwärts gerichteten Theile der Krümmung mit einer Einschnürung versehen und ein wenig unterhalb dieser Einschnürung zu einem Haarröhrchen ausgezogen. Die so vorbereiteten Röhren werden alsdann in etwas weitere Cylinder-

---

*) Um hierbei die senkrechte Lage ohne complicirte Vorrichtungen zu erzielen, muſs man beim Ausziehen der Aufhängungshaken darauf Bedacht nehmen, daſs der höchste Punkt ihrer Krümmung in die Achse der Röhre fällt.

gläser von möglichst geringem Gewichte eingesenkt und mit diesen auf die Wage gebracht. In demselben Cylinder werden sie sodann auch nach der Füllung mit Quecksilber, nach der Einbringung des Gases und nach erfolgter Erwärmung gewogen.

Das Einbringen des Gases geschieht in folgender Weise:

Als Gasreservoir dient eine an dem oberen Ende zu einem engen Ansatze ausgezogene Glasröhre, die etwa 5 Centimeter weit und 30 Centimeter lang und oben mit einem starken Caoutchouc-Hahne versehen ist.

Mittelst dieses Caoutchouc-Hahnes communicirt sie mit einem capillarischen Glasrohre und einer sehr engen und ziemlich langen Caoutchoucröhre, deren freies Ende zunächst nur locker über das abgeschmolzene Ende der zu füllenden Röhre geschoben wird. Taucht man nun das mit Quecksilber abgesperrte Gasreservoir in einem etwas weiteren, mit Quecksilber gefüllten Cylinder bis zur Herstellung eines hinreichenden Druckes unter und lüftet sodann vorsichtig die Ligatur des Caoutchouc-Hahnes, so füllt sich zuförderst Capillarrohr und Caoutchoucröhre mit dem zu transportirenden Gase. Hierauf bricht man, nachdem die Caoutchoucröhre bis zum weiteren Theile des Glashakens emporgeschoben und dadurch die luftdichte Verbindung hergestellt wurde, die Spitze des Haarröhrchens innerhalb der Caoutchoucröhre ab und läſst das Gas langsam in die zu füllende Röhre einströmen. Um hierbei die erforderliche Gasquantität mit annähernder Genauigkeit einhalten zu können, ist es zweckmäſsig, das verdrängte Quecksilber in einem graduirten Cylinder aufzufangen und abzumessen. Nach erfolgter Einbringung des Gases wird endlich mittelst des Löthrohres die eingeschnürte Stelle des Glashakens abgeschmolzen.

In dem freien Ende der Caoutchoucröhre steckt nun das abgeschmolzene Endstück nebst dem schon früher abgebrochenen Fragmente des Haarröhrchens; man läſst beides in

den für die Wägungen der betreffenden Röhre verwendeten Cylinder fallen und taucht nun die senkrecht eingeklemmte Röhre in ein mit Quecksilber gefülltes Glasgefäfs so tief ein, dafs die Mündung der offenen Capillarröhre gerade davon bedeckt wird. Das Klemmstativ mit der Röhre steht hierbei auf einer unverschiebbaren Unterlage von entsprechender Höhe, während sich das zum Eintauchen bestimmte Glasgefäfs auf einem Teller befindet, der mittelst einer Stellschraube nach Bedarf höher und niedriger eingestellt werden kann.

Sobald nun mit Sicherheit vorausgesetzt werden kann, dafs Gas und Quecksilber die Temperatur der umgebenden Luft angenommen haben, wird der Teller mit dem Glasgefäfse vorsichtig niedergelassen, bis die Mündung der Capillarröhre frei wird, und alsdann die Ablesung der Niveaustände, der Temperatur und des Barometerstandes vorgenommen. Unmittelbar darauf wird endlich die Röhre in den zu ihrer Wägung verwendeten Glascylinder eingesenkt und abgewogen. Alle weiteren Operationen werden unverändert nach den Details ausgeführt, die ich bereits in der mehrerwähnten früheren Mittheilung darlegte.

Man kann begreiflicher Weise, wenn es sich um die Beimischung von 12 bis 19 Gasvolumen zu dem sich bildenden Dampfvolum handelt, nur Röhren von verhältnifsmäfsig grofser Capacität in Anwendung bringen. Die von mir verwendeten Röhren fafsten 1500 bis 1900 Grm. Quecksilber.

1. *Berechnung der Temperatur aus der Anzeige des Luftthermometers.*

Bezeichnet man, indem man vorläufig das Maximum der stattgefundenen Erwärmung aus der Anzeige des Quecksilberthermometers beurtheilt, die Temperatur, bei welcher das Gas in den Luftthermometer eingefüllt wurde, mit t, und die höchste Temperatur der Erwärmung mit t', den Rauminhalt

von 1 Volum Quecksilber bei der Temperatur t mit V_t, den Rauminhalt von 1 Volum Quecksilber bei der Temperatur t' mit V'_t, sodann das ursprüngliche Volum des eingebrachten Gases mit v und das Volum desselben im letzten Momente der Erwärmung mit V, und die Drucke, unter welchen sich v und V befinden, mit d und D, endlich die Gewichtsdifferenz zwischen der ersten und zweiten Wägung, d. i. diejenige Gewichtsmenge Quecksilber, welche durch das Gasvolum v verdrängt wurde, mit p und die Gewichtsdifferenz zwischen der ersten und letzten Wägung, d. i. diejenige Gewichtsmenge Quecksilber, welche durch das Gasvolum V und durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers zwischen t und t' zusammengenommen verdrängt wurde, mit P, und jene Gewichtsmenge Quecksilber, welche durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers allein verdrängt wurde, mit p', und schliefslich das specifische Gewicht des Quecksilbers mit S, so erhält man

$$v = \frac{P \,.\, V_t}{S}$$

$$V = \frac{(P - p') \,.\, V'_t}{S}$$

und es verhält sich ferner, wenn man V auf den Druck von v reducirt und $v = 1$ setzt

$$\frac{p \,.\, V_t}{S} \div \frac{P - p' \,.\, V'_t \,.\, D}{S \,.\, d} = 1 \div x,$$

wobei also x den auf den Druck von v reducirten Raumgehalt von V verglichen mit $v = 1$ ausdrückt.

Man hat daher

$$v = \frac{P - p' \,.\, V'_t \,.\, D}{p \,.\, V_t \,.\, d}$$

und braucht von diesem Ausdruck nur 1 abzuziehen und den Rest durch den Ausdehnungscoëfficienten der permanenten Gase : 0,003665 zu dividiren, um sofort die der Temperatur-

differenz $t' - t$ entsprechende Anzahl von Temperaturgraden zu erhalten.

Es ist also

$$t' - t = \left(\frac{P - p' \,.\, V'_t \,.\, D}{p \,.\, V_t \,.\, d} - 1\right) : 0{,}003665$$

und folglich

$$t' = t + \left[\left(\frac{P - p' \,.\, V'_t \,.\, D}{p \,.\, V_t \,.\, d} - 1\right) : 0{,}003665\right].$$

Legt man nun, um dieses Resultat zu corrigiren, einer abermaligen Berechnung nach der obigen Formel jene Werthe von V'_t, R'_t, p' und D *) zu Grunde, welche der so ermittelten Anzeige des Luftthermometers entsprechen, so erhält man natürlich einen Annäherungswerth für t' und mit diesem ersten Annäherungswerthe wird man sich auch in allen Fällen, in welchen man mit einigermafsen verläfslichen Quecksilberthermometern operirte, ferner die Erwärmung der Röhren mit möglichster Sorgfalt ausführte und insbesondere den höchsten Punkt der Erwärmung hinreichend lange festhielt, vollkommen zufriedenstellen können; denn selbst wenn die in Luftthermometergraden ausgedrückte Anzeige des Quecksilberthermometers um volle vier Grade von dem der uncorrigirten Rechnung entnommenen Werthe für t' abweicht, wird schon die durch diese erste Correction herbeigeführte Aenderung bei einer Differenz von 150° zwischen t und t' kaum 0,4° C. betragen und daher eine zweite Correction von gar keinem Belange mehr sein.

2. *Berechnung des Dampfvolums* **).

Bezeichnet man wieder mit v das ursprüngliche Volum des Gases im Luftthermometer und mit V das Volum des-

---

*) D kann hierbei in irgend berücksichtigungswürdigem Grade nur durch die Aenderung der Quecksilbertension alterirt werden.

**) Die hier folgende Berechnungsweise von V' ist etwas umständ-

von 1 Volum Quecksilber bei de… …rmung, ferner mit v'
Rauminhalt von 1 Volum Queck… …in der Substanzröhr…
mit V'_t, sodann das ursprün… …zu den angefü…
Gases mit v und das Volur… …ke, so ergi…
der Erwärmung mit V, u… …V ur…
v und V befinden, mit d…
zwischen der ersten
Gewichtsmenge Que…
verdrängt wurde, $\frac{v'.d'}{v.d.D'}$.
der ersten und le…
Quecksilber, v… …er mit V'' das Volum des Dampfes
scheinbare A… …t' und dem Drucke D', und mit v' das
zusammeng… …pfes bei 0° und 760 Millim. Druck, ferner
wichtsme… …e dem Volum V'' entsprechende Gewichtsmenge
dehnun… …silber, mit P'' die Gewichtsdifferenz zwischen der ersten
schlie… und letzten Wägung der Substanzröhre, d. i. diejenige Ge-
erh… wichtsmenge Quecksilber, welche durch das Gasvolum V', durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers und durch das Volum des gebildeten Dampfes zusammengenommen aus der Substanzröhre verdrängt wurde, mit p'' diejenige Gewichtsmenge Quecksilber, welche durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers allein aus der Substanzröhre verdrängt wurde, mit p''' die durch das Dampfvolum allein verdrängte Gewichtsmenge Quecksilber, und endlich mit g die dem Versuche unterzogene Gewichtsmenge der Substanz und mit $D.D.$ die Dichte des Dampfes (atm. Luft $=1$); und hält man ferner für die Raumgehalte von 1 Volum Quecksilber bei t^0

---

licher als die directe Berechnung aus dem corrigirten Werthe von t' nach dem aus den nachstehenden Bezeichnungen verständlichen Ansatze : $V' = \frac{v'.d'.1+0{,}003665\,t'-t}{D'}$; allein sie enthält eine, wie mir scheint nicht unzweckmäſsige Controle für das nach obigem Ansatze erhaltene Resultat.

und t'^0 sowie für das — las äufsere Quecksilberniveau über
die schon oben ge — inden hatte.
em man P' aus — pression des Quecksilbers bei
beträchtlich zunimmt, so mufs
vor der Summirung einer
ch, d — e erfolgt nach der von
es Handwörterbuches, 2.
hneten Formel : $a^2 =$

$$p''' =$$

Man erhält ferner, indem — illardepression ist

$$V'' = \frac{p'''}{S}$$

n. Um nämlich
oduciren, unter
uches wirkte,

und

$$v' = \frac{p''' \cdot V'_t \cdot D'}{S \cdot 760\ (1 + 0{,}003665\ t')}$$

n vor der
senkrecht
und schliefslich, indem man für S die concrete Zahl … werden,
substituirt — ginnt.

$$D \cdot D \cdot = \frac{1000\ g \cdot 13{,}596 \cdot 760 \cdot (1 + 0{,}003665 t_{,})}{p''' \cdot V'_t \cdot D' \cdot 1{,}29366\ ^{*})}.$$

tim-
Ti-

Für die oben aufgestellten Formeln zur Berechnung der Temperatur und der Dampfdichte sind die Werthe von p (beziehungsweise p''), d. i. diejenigen Gewichtsmengen Quecksilber zu berechnen, welche durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers aus dem Luftthermometer und aus der Substanzröhre verdrängt wurden. Die Berechnung derselben erfolgt in nachstehender Weise.

Bezeichnet man den in CC. ausgedrückten Rauminhalt der Röhre bei t^0 mit V und bei t'^0 mit V' und die Differenz dieser beiden Volumen mit δ, ferner die gleichfalls in CC. ausgedrückten Volume der Gewichtsmenge Quecksilber, welche nach der Einbringung des Gases in der Röhre enthalten ist,

*) Das Gewicht von 1000 Cubikcentimeter atmosphärischer Luft bei 0° und 760 Millimeter Druck.

für die Temperatur t^0 mit V'' und für die Temperatur t'^0 mit V''', und die Differenz dieser beiden Volume mit Δ, endlich diejenige Gewichtsmenge Quecksilber, welche bei der Wägung der vollen Röhre in derselben enthalten ist, mit P und diejenige Gewichtsmenge Quecksilber, welche nach der Einbringung des Gases in derselben enthalten ist, mit P' und behält man für die Raumgehalte von 1 Volum Quecksilber bei den Temperaturen t und t' die im Vorhergehenden gebrauchten Zeichen bei, während man den Raumgehalt von 1 Volum Glas für $t^0 = 1$ und für $t'^0 = R'_t$ setzt, so erhält man

$$V = \frac{P \,.\, V_t}{S}$$

$$V \div V' = 1 \div R'_t$$

$$V' = \frac{P \,.\, V_t \,.\, R'_t}{S}$$

$$\delta = \frac{P \,.\, V_t \,.\, R'_t}{S} - \frac{P \,.\, V_t}{S}$$

$$V'' = \frac{P' \,.\, V_t}{S}$$

$$V'' \div V''' = V_t \div V'_t$$

$$V''' = \frac{V'' \,.\, V'_t}{V_t}$$

$$V''' = \frac{P' \,.\, V'_t}{S}$$

$$\Delta = \frac{P' \,.\, V'_t}{S} - \frac{P' \,.\, V_t}{S}.$$

Berechnet man nun nach den obigen Ansätzen die Werthe von δ und Δ und zieht alsdann den Werth für δ von dem Werthe für Δ ab, so drückt der Unterschied das Volumen Quecksilber, welches ungeachtet der Ausdehnung der Röhre durch die Ausdehnung des Quecksilbers aus der Röhre verdrängt wurde, in CC. aus, und man erhält somit

$$p' \text{ (beziehungsweise } p'') = \frac{\Delta - \delta \,.\, S}{V'_t}.$$

Was die Bestimmung von d und D, sowie von d' und D' betrifft, so ist über dieselbe Folgendes zu bemerken. d und d', d. i. die Drucke, unter welchen sich das eingebrachte Gas unmittelbar vor der zweiten Wägung der beschickten Röhren befindet, sind = dem jeweiligen in Millimeter ausgedrückten Barometerstand, + dem Werthe der Capillardepression, + oder — der Differenz des innern und äufseren Niveau, wobei selbstverständlich der durch Summirung der beobachteten Werthe erhaltene Gesammtwerth für 0^0 zu corrigiren ist. Bei D und D', d. i. den im letzten Momente der Erwärmung stattfindenden Drucken, ist von der Summe der gleichnamigen Werthe der Werth der Quecksilbertension für das beobachtete Temperaturmaximum in Abzug zu bringen. Hier müssen jedoch, da die Temperaturen der Barometerscala und der Quecksilbersäule, welche die Niveaudifferenz repräsentirt, nicht wie bei d und d' nahezu zusammenfallen, Barometerstand und Niveaudifferenz schon vor der Summirung auf 0^0 corrigirt werden. Ueberdiefs ist hier das unmittelbare Resultat der Beobachtung noch einer besonderen Correction zu unterziehen, deren Werth unter Umständen 1 Millimeter und darüber betragen kann.

Da nämlich das innere Niveau des Quecksilbers nach Beendigung des Versuches bei gewöhnlicher Temperatur abgelesen wird, während sich im letzten Momente der Erwärmung in der Gas- und Substanzröhre Quecksilber von höherer Temperatur und entsprechend höherem Raumgehalt befand, so würde offenbar die Ablesung bei dieser Temperatur auch einen höheren Niveaustand im Innern der beiden Röhren und mithin, weil das äufsere Niveau unveränderlich ist, auch eine von der beobachteten abweichende Distanz des inneren und äufsern Niveaus ergeben haben.

Um nun die Gröfse der betreffenden Correction zu ermitteln, verfährt man am Besten in folgender Weise. Man

giefst in die beiden Röhren, nachdem man die letzten Wägungen ausgeführt und das hakenförmig gebogene Ende derselben abgesprengt hat, noch so viel Quecksilber nach, als einer Differenz von 5 bis 10 Theilstrichen der aufgetragenen Millimeterscala entspricht, und unterzieht sie, nachdem man neuerdings die Ablesung des innern Niveau vorgenommen hat, einer abermaligen Wägung. Bezeichnet man nun die neu hinzugekommene Gewichtsmenge Quecksilber mit p und die Höhe der Quecksilbersäule, welche dieselbe in dem von ihr eingenommenen Abschnitte des Cylinders bildet, d. i. die Differenz zwischen der ersten und zweiten Ablesung, mit h, ferner die früher in der Röhre enthaltene Gewichtsmenge Quecksilber mit P und die derselben für einen Cylinder von dem gleichen Durchmesser entsprechende Quecksilbersäule mit H, so verhält sich offenbar

$$h \div H = p \div P$$

und es ist mithin

$$H = \frac{h \times P}{p}.$$

Bezeichnet man ferner die Höhe der Quecksilbersäule, welche das in der Röhre enthaltene Quecksilber in dem letzten Momente der Erwärmung gebildet haben mufs, mit H', und endlich die Raumgehalte des Quecksilbers für die während der ersten Ablesung und im letzten Momente der Erwärmung beobachteten Temperaturen mit V_t und V'_t, so ergiebt sich

$$H' = \frac{H \cdot V'_t}{V_t}$$

und für die geforderte Correction wird $H' - h$, d. i.

$$\frac{H \cdot V'_t}{V_t} - H$$

von der beobachteten Niveaudifferenz abzuziehen oder zu derselben hinzu zu addiren sein, je nachdem sich im letzten

Momente der Erwärmung das äufsere Quecksilberniveau über oder unter dem inneren befunden hatte.

Da ferner die Capillardepression des Quecksilbers bei steigender Temperatur nicht unbeträchtlich zunimmt, so mufs auch hier der beobachtete Werth vor der Summirung einer Correction unterzogen werden. Sie erfolgt nach der von Frankenheim (siehe 2. Auflage des Handwörterbuches, 2. Band, 2. Abtheilung, Seite 737) berechneten Formel : $a^2 = 3{,}978\ (1 + 0{,}001329\ t)$.

Bezüglich der Beobachtung der Capillardepression ist noch ein wesentlicher Punkt hervorzuheben. Um nämlich so genau als möglich die Bedingungen zu reproduciren, unter welchen die Capillardepression während des Versuches wirkte, mufs nach Erhebung aller übrigen Versuchsdaten vor der Ablesung ihres Werthes in die oben geöffnete, senkrecht eingestellte Röhre so lange Quecksilber eingegossen werden, bis es bei der Mündung der Capillarröhre auszufliefsen beginnt. Um aber unter allen Umständen den Fehler, der bei Bestimmung dieses Werthes begangen werden könnte, auf ein Minimum zu reduciren, thut man gut, den Capillarröhren eine Weite von 2 bis 3 Millimeter zu geben. Eine solche Weite der Capillarröhren empfiehlt sich übrigens noch aus einem anderen Grunde. Die kleinen Luftbläschen, welche oft mit dem Quecksilber in die Röhre gelangen und manchmal mit einiger Hartnäckigkeit an den Wandungen derselben und vorzüglich an der Oberfläche der Glashülse haften bleiben, in welcher die Substanz eingeschlossen ist, lassen sich nämlich bei der angegebenen Weite des Capillarrohres durch entsprechendes Neigen der Röhre und vorsichtiges Klopfen mit einem Holzstäbchen weit leichter aus dem Körper der Röhre in die parallel umgebogene Capillarröhre überführen und aus dieser sodann durch Einführung eines feinen Platindrathes

vollends entfernen, als diefs bei Capillarröhren von engerem Kaliber der Fall wäre.

Die so ausgeführte Methode *) gab mir nun bei drei zum Zwecke der Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins angestellten Versuchen die nachstehenden Resultate :

Erster Versuch.

1. Angewendete Menge der Substanz 0,0254.

2. Beobachtete Capillardepression { für die Substanzröhre 1,80 Millim. / „ den Luftthermometer 2,50 „

3. Wägungen vor der Erwärmung :

a) . . . Substanzröhre voll	1523,3690	bei 21,75° C.
„ leer	217,5172	
Gewicht des in der Substanzröhre enthaltenen Quecksilbers	1305,8518.	
b) . . . Luftthermometer voll . . .	1585,3116	bei 21,75° C.
„ leer . . .	232,1340	
Gewicht des im Luftthermometer enthaltenen Quecksilbers	1353,1776.	

4. Bestimmung der Niveaustände nach Einbringung des Stickstoffes :

Substanzröhre	Inneres Niveau . .	76,50	bei 21,3° C. und 733,5 Barometerstand (uncorrigirt).
	Aeufseres Niveau . .	39,50	
	Niveau-Differenz =	37,00	
Luftthermometer	Inneres Niveau . .	83,20	
	Aeufseres Niveau . .	49,10	
	Niveau-Differenz =	34,10	

*) Um die grofse Anwendbarkeit dieser Methode in ein recht klares Licht zu stellen, mache ich die vorläufige Mittheilung, dafs es Herrn Alfred Haid in meinem Laboratorium vor Kurzem gelungen ist, mit Hülfe derselben unter Beimischung von 35 bis 45 Volumen permanenten Gases die Dampfdichte des Oxalsäurehydrates mit voller Schärfe zu bestimmen.

c) . . . Substanzröhre mit Quecksilber und Stickstoff 843,7310
„ leer 217,5172

Gewicht des in der Substanzröhre nach Einbringung des Stickstoffs enthaltenen Quecksilbers . . . . . . 626,2138.

d) . . . Luftthermometer mit Quecksilber und Stickstoff 909,4910
„ leer 232,1340

Gewicht des im Luftthermometer nach Einbringung des Stickstoffs enthaltenen Quecksilbers . . . . 677,3570.

5. Höchste Temperatur der Erwärmung nach der Anzeige des Quecksilberthermometers = 174° C. = 171,88° Luftthermometer. Barometerstand im letzten Momente der Erwärmung = 731,5 (corrigirt).

6. Wägungen nach der Erwärmung :

a) . . . Substanzröhre mit Quecksilber und Stickstoff 467,3875
„ leer 217,5172

Gewicht des in der Substanzröhre nach der Erwärmung gebliebenen Quecksilbers . . . . 249,8703.

b) . . . Luftthermometer mit Quecksilber und Stickstoff 599,5260
„ leer 232,1340

Gewicht des in dem Luftthermometer nach der Erwärmung gebliebenen Quecksilbers . . . . 367,3920.

7. Bestimmung der Niveaustände im letzten Momente der Erwärmung :

Substanzröhre	Aeufseres Niveau . . .	39,50
	Inneres Niveau	26,80
	Niveau - Differenz . . .	12,70
Luftthermometer	Aeufseres Niveau . . .	49,10
	Inneres Niveau	44,10
	Niveau - Differenz . . .	5,00.

Die vorher ausgeführte Bestimmung der Ausdehnung des für diesen und die beiden folgenden Versuche gebrauchten Glases hatte den Ausdehnungscoëfficienten = 0,00002679 ergeben.

Aus den angeführten Daten gehen folgende Rechnungsresultate hervor :

1. Aus der Anzeige des Luftthermometers berechnete Temperatur nach einmaliger Correction = 172,23.

2. Verhältnifs der Volummenge des Azoconydrindampfes zur Volummenge des beigemischten Stickstoffes = 1 ÷ 12,7.

3. Gefundene Dampfdichte = 5,4370.

Zweiter Versuch.

1. Angewendete Menge der Substanz = 0,0275.

2. Beobachtete Capillardepression { für die Substanzröhre 3,90 Millim. / für den Luftthermometer 3,00 „

3. Wägungen vor der Erwärmung :

a) Substanzröhre voll	1985,3530	bei 22,25° C.
„ leer	245,1140	
Gewicht des in der Substanzröhre enthaltenen Quecksilbers	1740,2390	
b) Luftthermometer voll	1590,8800	
„ leer	234,6070	
Gewicht des im Luftthermometer enthaltenen Quecksilbers	1356,2730	

4. Bestimmung der Niveaustände nach Einbringung der atmosphärischen Luft :

Substanzröhre	Inneres Niveau . . .	86,9	bei 21,75° C. und 735,8 Barometerstand (uncorrigirt).
	Aeufseres Niveau . .	37,9	
	Niveau-Differenz . .	49,0	
Luftthermometer	Inneres Niveau . . .	70,9	
	Aeufseres Niveau . .	49,0	
	Niveau-Differenz . .	21,9	

c) Substanzröhre mit Quecksilber und atmosphärischer Luft	1033,8729
Substanzröhre leer	245,1140
Gewicht des in der Substanzröhre nach Einbringung der atmosphärischen Luft enthaltenen Quecksilbers . . .	788,7589.
d) Luftthermometer mit Quecksilber und atmosphärischer Luft	796,3375
Luftthermometer leer	234,6070
Gewicht des im Luftthermometer nach Einbringung der atmosphärischen Luft enthaltenen Quecksilbers . . .	561,7305.

5. Höchste Temperatur der Erwärmung nach der Anzeige des Quecksilberthermometers = 175° C. = 172,85 Luftthermometer.

Barometerstand im letzten Momente der Erwärmung 731,0 (corrigirt).

6. Wägungen nach der Erwärmung :

a) Substanzröhre mit Quecksilber und atmosphärischer Luft	546,3500
Substanzröhre leer	245,1140
Gewicht des in der Substanzröhre nach der Erwärmung zurückgebliebenen Quecksilbers	301,2360.
b) Luftthermometer mit Quecksilber und atmosphärischer Luft	445,5240
Luftthermometer leer	234,6070
Gewicht des im Luftthermometer nach der Erwärmung zurückgebliebenen Quecksilbers	210,9170.

7. Bestimmung der Niveaustände im letzten Momente der Erwärmung :

Substanzröhre	Aeufseres Niveau	37,9
	Inneres Niveau	29,0
	Niveau-Differenz	8,9
Luftthermometer	Aeufseres Niveau	49,00
	Inneres Niveau	20,90
	Niveau-Differenz	28,10.

Aus den angeführten Daten ergeben sich folgende Rechnungsresultate :

1. Aus der Anzeige des Luftthermometers mit einmaliger Correction berechnete Temperatur = 171,30.

2. Verhältnifs der Volummenge des Azoconydrindampfes zur Volummenge der beigemischten atmosphärischen Luft = 1 ÷ 16,4.

3. Gefundene Dampfdichte = 5,6919.

Dritter Versuch.

1. Angewendete Menge der Substanz 0,0226.

2. Beobachtete Capillardepression { für die Substanzröhre 3,9 Millim.
für den Luftthermometer 3,0 „ }

3. Wägungen vor der Erwärmung :

a) Substanzröhre voll	1921,9034	bei 21,3° C.
„ leer	241,8495	
Gewicht des in der Substanzröhre enthaltenen Quecksilbers	1680,0539	
b) Luftthermometer voll	1590,3600	
„ leer	234,4755	
Gewicht des im Luftthermometer enthaltenen Quecksilbers	1355,8845	

4. Bestimmung der Niveaustände nach Einbringung des Stickstoffes :

Substanzröhre	Inneres Niveau	79,00	bei 21,62° C. und 730,8 Barometerstand (uncorrigirt).
	Aeufseres Niveau . . .	27,90	
	Niveau-Differenz . . .	51,10	
Luftthermometer	Inneres Niveau . . .	72,20	
	Aeufseres Niveau . . .	48,50	
	Niveau-Differenz . . .	28,70	

c) Substanzröhre mit Quecksilber und Stickstoff . .	960,3983
„ leer	241,8495
Gewicht des in der Substanzröhre nach Einbringung des Stickstoffs enthaltenen Quecksilbers	718,5488.
d) Luftthermometer mit Quecksilber und Stickstoff .	806,9062
„ leer	264,4755
Gewicht des im Luftthermometer nach Einbringung des Stickstoffs enthaltenen Quecksilbers	572,4307.

5. Höchste Temperatur der Erwärmung nach der Anzeige des Quecksilberthermometers = 173,8° C. = 171,69° Luftthermometer.

Barometerstand im letzten Momente der Erwärmung = 727,3 Millim. (corrigirt).

6. Wägungen nach der Erwärmung :

a) Substanzröhre mit Quecksilber und Stickstoff . .	499,8700
„ leer	241,8495
Gewicht des in der Substanzröhre nach der Erwärmung zurückgebliebenen Quecksilbers	258,0205.

b) Luftthermometer mit Quecksilber und Stickstoff	.	472,2208
„ leer	. . . .	234,4755
Gewicht des im Luftthermometer nach dem Erwärmen zurückgebliebenen Quecksilbers	. . . .	237,7453.

7. Bestimmung der Niveaustände im letzten Momente der Erwärmung :

Substanzröhre	Aeufseres Niveau . . .	27,90
	Inneres Niveau	20,50
	Niveau-Differenz . . .	7,40
Luftthermometer	Aeufseres Niveau . . .	48,50
	Inneres Niveau	23,60
	Niveau-Differenz . . .	24,90.

Aus den angeführten Daten ergeben sich folgende Rechnungsresultate :

1. Aus der Anzeige des Luftthermometers mit einmaliger Correction berechnete Temperatur = 167,27 *).

2. Verhältnifs der Volummenge des Azoconydrindampfes zur Volummenge des beigemischten Stickstoffes = 1 ÷ 28,9.

3. Gefundene Dampfdichte = 5,41015.

---

*) Während bei dem ersten und zweiten Versuche die mittelst des Quecksilberthermometers beobachtete Temperatur von der, aus der Ausdehnung des Gases im Luftthermometer berechneten beiläufig um $1^1/_2$ Grade differirt, findet bei diesem Versuche eine Abweichung von nicht weniger als 4,4° statt. Diese starke Abweichung wurde dadurch veranlafst, dafs sich während des Erhitzens der Quecksilberfaden in dem in den Blechcylinder eingesenkten Thermometer innerhalb des Gefäfses getheilt hatte; da jedoch bei der von mir eingehaltenen Methode die Anzeige des Quecksilberthermometers überhaupt nur als erste Grundlage für die weitere Berechnung der Temperatur in Betracht kommt, und selbst durch eine Differenz von mehr als vier Graden zwischen der Anzeige des Quecksilberthermometers und dem ersten Resultate dieser Berechnung noch nicht einmal eine zweimalige Correction desselben nöthig gemacht wird, so schien mir dieser Versuch gleichwohl für die Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins brauchbar zu sein.

Die Berechnung ergiebt aber unter der Annahme von 4 Volumen Dampf im Aequivalentvolumen des Azoconydrins die Zahl 5,39 für die Formel $\mathrm{C_8H_{16}N_2O}$.

Von diesen drei Resultaten stimmen, wie man sieht, bei sehr ungleicher Gasbeimischung die der Versuche 1 und 3 sowohl unter sich, wie auch mit dem Resultate der Berechnung aufs Beste überein, und auch der zweite Versuch bietet keine erhebliche Abweichung dar; man kann somit nicht zweifeln, dafs die Formel des Azoconydrins $= \mathrm{C_8H_{16}N_2O}$ zu setzen ist. Mit der Wiederherstellung dieses von mir ursprünglich vorausgesetzten Ausdruckes gewinnt aber auch der der Substanz beigelegte Name wieder etwas mehr Bedeutung, und man kann vielleicht, trotz der wesentlich verschiedenen Umstände der Bildung, vorläufig die Annahme festhalten, dafs das Azoconydrin eine den Gries'schen Substanzen ähnliche Molecularbeschaffenheit besitze und aus dem Coniin durch Aufnahme der Elemente des Wassers und durch Substitution von 1 Aeq. H durch 1 Aeq. (1 einatomigen) N hervorgegangen sei? Hierbei verhehle ich mir jedoch keineswegs, dafs die für den vorliegenden Fall vorauszusetzende Einatomigkeit des Stickstoffes manches Bedenken hervorrufen kann. Man wird sich erinnern, dafs ich vor einiger Zeit unter dem Namen Stickoxydpiperidin ein Product beschrieben habe, das durch Einwirkung der salpetrigen Säure aus dem Piperidin entsteht. Dasselbe zeigte, wie ich sogleich bemerkte, eine auffallende Aehnlichkeit der äufseren Eigenschaften mit dem Azoconydrin; schon früher war ferner von Charles Wood in Hofmann's Laboratorium eine basische Substanz untersucht worden (siehe diese Annalen, CXIII. Bd. Seite 96 ff.), von welcher Hofmann vermuthete, dafs sie als Stickoxyd-Naphtylamin angesehen werden könnte. Ueberdiefs spricht Hofmann bei dieser Veranlassung die Muthmafsung aus, dafs dieser Fall von Substitution kein ver-

einzeltes Vorkommen bilden, sondern vielmehr eine allgemeinere Bedeutung besitzen dürfte.

Ich dachte daher, so lange die falsche Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins, welche ich mir zu Schulden kommen liefs, die Annahme einer complicirteren Zusammensetzungsweise unterstützte, zunächst an solche Complicationen, bei welchen die Stickoxydsubstitution als Factor fungiren könnte, und stellte defshalb meine nächsten Versuche hauptsächlich in der Absicht an, diese Vorstellung zu prüfen.

Zu diesem Ende wurde, da das gleiche Mittel beim Stickoxydpiperidin zum Ziele geführt hatte, zuerst die Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascenti* auf das Azoconydrin untersucht.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt. Zu einer Mischung von 2 Volumen concentrirter Salzsäure mit 10 Volumen Wasser wurde eine Lösung von 3 bis 4 Grm. Azoconydrin in ihrem vierfachen Volumen Alkohol zugesetzt und hierauf ein Ueberschufs von granulirtem Zink in die Flüssigkeit eingetragen; die Mischung erwärmte sich merklich, obgleich lange Zeit hindurch nur eine äufserst geringfügige Wasserstoffentwicklung stattfand. Nachdem sich endlich nach mehrmaligem Zusatze von Säure eine deutliche Wasserstoffentwicklung eingestellt hatte, wurde die Flüssigkeit vom unaufgelösten Zink abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Aus dem trockenen Rückstande zog hierauf Weingeist, in kleiner Menge zugesetzt, salzsaures Coniin in so reichlicher Menge aus, dafs daraus nahezu 1½ Grm. Coniin dargestellt werden konnte. Der geringe Salzrückstand, den hierbei der Weingeist hinterlassen hatte, wurde alsdann mittelst Platinchloridlösung ausgefällt und der erhaltene Niederschlag auf seinen Platingehalt geprüft.

In 0,7900 des Niederschlages wurde hierbei 0,3423 metallisches Platin gefunden; diefs entspricht aber 43,34 pC.

Platin; Ammoniumplatinchlorid verlangt nun allerdings 44,34 pC. Platin, also um 1 pC. mehr; allein diese Abweichung läſst sich bei der Art und Weise der Darstellung durch Verunreinigung des gefällten Platinsalmiaks mit einer geringen Menge Coniinplatinchlorid ohne Schwierigkeit erklären.

Man sieht somit, daſs das Azoconydrin in seinem Verhalten zu nascirendem Wasserstoff die gröſste äuſserliche Aehnlichkeit mit dem Stickoxydpiperidin darbietet; was aber das Schema des Vorganges betrifft, so unterscheidet es sich natürlich in sehr wesentlicher Art von jenem beim Stickoxydpiperidin.

Das bezügliche Schema beim Stickoxydpiperidin hat nämlich folgende Gestalt :

$$ C_5H_{10}N_2O + 6\,H = C_5H_{11}N + H_2O + NH_3. $$

Das entsprechende Schema für das Azoconydrin aber stellt sich in nachstehender Weise dar :

$$ C_8H_{16}N_2O + 4\,H = C_8H_{15}N + H_2O + NH_3. $$

Ein zweiter Versuch, der in der Absicht ausgeführt wurde, die Zusammensetzungsweise des Azoconydrins näher zu erkennen, bot sich in der Reaction des metallischen Natriums dar.

Metallisches Natrium in gröſseren Stücken wirkt auf Azoconydrin bei einer Temperatur von 170 bis 190° C. ziemlich träge ein. Es entwickelt sich hierbei allmälig eine ziemlich beträchtliche Menge Gas; der Rückstand färbt sich braunroth und verbreitet einen penetranten Geruch nach Coniin, das er neben unverändertem Azoconydrin in ziemlicher Quantität enthält. Vergröſsert man aber die einwirkende Oberfläche des Metalles, indem man bei etwa 160° C. durch Schütteln der Flüssigkeit das darin schwimmende Natrium in äuſserst kleine Tropfen zertheilt, so läuft die Reaction mit der gröſsten Heftigkeit ab.

Ich blieb daher, um das sich entwickelnde Gas bequem aufsammeln und untersuchen zu können, bei der unvollständigen Durchführung der Reaction mit unzertheilten Stücken von Natrium stehen.

Dem Versuche wurden beiläufig 6 Grm. Azoconydrin unterworfen. Der Apparat erhielt folgende Einrichtung. Zur Aufnahme des Azoconydrins diente ein kleines tubulirtes Retörtchen. Nachdem das Retörtchen beschickt war, wurde der Tubulus desselben mittelst einer eingeschnürten Glasröhre mit einer kräftig wirkenden Luftpumpe in Verbindung gesetzt und an der Mündung des Retortenhalses in gleicher Weise ein System von drei Bunsen'schen Sammelröhren, und an dem freien Ende des letzten derselben eine circa 800 Millim. lange Glasröhre befestigt, deren untere Mündung in ein Quecksilberreservoir eingetaucht war. Nachdem die Luft möglichst gut ausgepumpt und die Glasröhre an der eingeschnürten Stelle abgeschmolzen war, wurde sodann das Retörtchen im Oelbade auf 170 bis 190° C. erwärmt und das sich allmälig entwickelnde Gas theils in den Sammelröhren, theils in einem geräumigen Recipienten über dem Quecksilberreservoir aufgefangen. In dem ersten Sammelröhrchen sammelte sich aufser dem Gase auch noch tropfbare Flüssigkeit an, die sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von Coniin und unverändertem Azoconydrin erwies.

Das erhaltene Gasgemenge wurde der eudiometrischen Analyse unterworfen. Zu diesem Behufe wurde vorerst der Inhalt von einem Sammelröhrchen in eine Absorptionsröhre überleert und in derselben, um den beigemengten Coniin- und Azoconydrin-Dampf möglichst vollständig zu beseitigen, 24 Stunden hindurch mit einer mit Schwefelsäure getränkten Coakskugel in Berührung gelassen. Was die nun vorzunehmende eudiometrische Analyse betrifft, so brauchte sie natürlich, da das zu untersuchende Gas mehr als eine Stunde

hindurch mit einem grofsen Ueberschusse von metallischem Natrium bei 170 bis 190° C. in Contact geblieben war, nicht auf freien Sauerstoff gerichtet zu werden, und man durfte vielmehr von der Voraussetzung ausgehen, dafs dasselbe aufser Stickstoff nur noch brennbare Gase enthalten könne.

Die Ausführung derselben gab folgende Werthe :

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° C. u. 1 Millim. Druck
a) Ursprüngliches Gasvolum . . .	191,9	343,5	17,1	62,04
b) Gasvolum nach Einbringung von atmosphärischer Luft	408,87	548,2	16,9	211,09
c) Gasvolum nach Einbringung von Knallgas	433,64	584,9	17,0	238,78
d) Gasvolum nach der Verpuffung .	388,09	542,7	17,0	198,29
e) Gasvolum nach abermaliger Beimischung von Knallgas . . .	462,61	596,3	16,7	259,92
f) Gasvolum nach abermaliger Verpuffung	391,50	538,2	16,8	198,50
g) Gasvolum nach Absorption der gebildeten Kohlensäure *) . . .	380,50	527,6	16,4	194,30
h) Gasvolum nach Einbringung von Wasserstoff	419,39	564,0	16,4	223,15
k) Gasvolum nach der Verpuffung .	364,58	510,7	16,3	175,64
l) Gasvolum nach abermaliger Einbringung von Wasserstoff . .	410,25	556,2	16,4	215,40
m) Gasvolum nach der Verpuffung mit Knallgas	387,02	533,5	16,3	194,77
n) Gasvolum nach Verpuffung mit einer gröfseren Menge Knallgas	385,53	536,1	16,5	194,81.

Was nun die Benutzung der hier angeführten Daten zur Berechnung der Zusammensetzung des vorliegenden

---

*) Dieselbe wurde in der Eudiometerröhre selbst mit der Vorsicht ausgeführt, dafs eine etwas minder weiche Kalikugel angewendet und hierdurch das Haftenbleiben von Aetzkali an der Wandung der Eudiometerröhre fast gänzlich verhütet wurde.

Gasgemenges anbelangt, so mufste derselben nachstehende Erwägung vorangehen.

Es schien mir in hohem Grade wahrscheinlich, dafs die nicht vorhergesehene Bildung der unter *g)* angeführten Kohlensäure einer sehr geringen Verunreinigung mit Steinöldampf zuzuschreiben sei, welcher durch mangelhafte Reinigung des metallischen Natriums in das Gasgemenge gelangt sein konnte.

Nimmt man nun, was bei der Geringfügigkeit der Volumbeträge, um die es sich hierbei handelt, und bei der geringen Abweichung des Steinöls von diesem Zusammensetzungsverhältnisse wohl zulässig ist, an, dafs die mittlere Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe des käuflichen Steinöls durch eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalenten repräsentirt wird, so mufs durch die Verbrennung desselben gleichzeitig mit der Bildung der Kohlensäure auch ein gleiches Volum Wasserdampf gebildet werden. Bei der Verbrennung einer Menge von Steinöldampf, welche 4,20 Volumen Kohlensäure lieferte, mufsten daher auch 4,20 Volumen Wasserdampf erzeugt worden sein.

Um somit das in dem ursprünglichen Gasgemenge enthaltene Wasserstoffvolum zu finden, mufs man von dem durch die Verpuffung unter *d)* verschwundenen Volumbetrag den halben Volumbetrag des auf den verbrannten Steinöldampf entfallenden Wasserstoffs abziehen und den Rest mit $^2/_3$ multipliciren.

Demgemäfs sind in den 62,04 Volumen des ursprünglichen Gasgemenges 7,14 Volume Wasserstoff enthalten und das untersuchte Gasgemenge besteht folglich aus 11,5 pC. Wasserstoff und 88,5 pC. Stickstoff.

Mit dieser Zusammensetzung stehen auch unter den obigen Voraussetzungen die Resultate der unter *h* bis *n* angeführten eudiometrischen Versuche in guter Uebereinstimmung,

denn das Volum des Gasrückstandes berechnet sich darnach zu 194,7, während die Versuche 194,8 ergaben.

Der Rückstand in dem Retörtchen zeigte einen penetranten Geruch nach Coniin, neben welchem, nachdem das überschüssige Natrium mechanisch beseitigt war, bei der Befeuchtung mit Wasser ein sehr starker Geruch nach Ammoniak hervortrat.

Ich schlofs hieraus, dafs in dem Rückstande Natriumamid enthalten sei, eine Annahme, welche auch durch die oben angeführte Zusammensetzung des Gasgemisches unterstützt wird.

Da nämlich das Azoconydrin nach dem Schema

$$2\,\Theta_8H_{16}N_2\Theta + 2\,Na_2 = \Theta_8H_{15}N + 2\,Na_2\Theta + 2\,N + 2\,H$$

neben Coniin und Natriumoxyd gleiche Volumina Stickstoff und Wasserstoff liefern müfste, während das entwickelte Gas nur $^1/_9$ seines Volums an Wasserstoff enthielt, so darf man wohl annehmen, dafs parallel mit dem durch das angeführte Schema dargestellten Zersetzungsvorgange noch ein zweiter Zersetzungsvorgang, und zwar im gröfseren Mafsstabe stattfand, der durch das nachstehende Schema veranschaulicht wird :

$$4\,\Theta_8H_{16}N_2\Theta + 10\,Na = 4\,(\Theta_8H_{15}N) + 2(NH_2Na) + 4\,Na_2\Theta + 2\,N.$$

Da ich den gröfseren Theil des mir zu Gebote stehenden Azoconydrinvorraths zur Darstellung von Conylen und Conylenverbindungen verwenden wollte, so liefs ich es bezüglich des Studiums des Azoconydrins bei den obigen beiden Zersetzungsversuchen bewenden.

Bevor ich jedoch zur Darlegung dieses zweiten Theiles meiner Arbeit übergehe, habe ich noch einige das Azoconydrin betreffende Daten nachzuholen, welche zur Vervollständigung meiner früheren Mittheilungen über das Verhalten dieses Körpers dienen können.

1. In Essigsäurehydrat und Ameisensäurehydrat löst sich das Azoconydrin reichlich auf und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert gefällt; defsgleichen werden diese Säuren durch schwache Erwärmung vollständig verflüchtigt, während unverändertes Azoconydrin zurückbleibt.

2. Wasserfreie Blausäure wird von Azoconydrin unter merklicher Erwärmung in grofser Menge absorbirt, allein Zusatz von Wasser zu der mit Blausäure gesättigten Flüssigkeit scheidet unverändertes Azoconydrin ab.

Diese Abscheidung von Azoconydrin durch Zusatz von Wasser erfolgt auch, wenn die Mischung von Azoconydrin und Blausäure vorher im hermetisch verschlossenen Glasrohre auf 100° C. erwärmt wurde.

3. Schwefligsaures Gas wird von Azoconydrin in grofser Quantität absorbirt; bei schwacher Erwärmung geht das absorbirte schwefligsaure Gas vollständig fort und es bleibt reines Azoconydrin zurück.

2. Conylen und Conylenverbindungen.

Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Conylen wurde genau nach dem in meiner ersten Publication über diesen Gegenstand (siehe Bd. CXXIII dieser Annalen) beschriebenen Verfahren dargestellt. Da ich aber diefsmal weit gröfsere Mengen von Azoconydrin der Zersetzung unterwarf, so bemerkte ich bei der Rectification des rohen Conylen, dafs demselben ein weit weniger flüchtiger Körper, etwa im Betrage eines Zehntheils seines eigenen Gewichtes, beigemengt sei. Das schwerer flüchtige Product wurde durch fractionirte Destillation von dem Conylen getrennt und für eine spätere Untersuchung aufbewahrt.

Es schien mir nicht unwichtig, die Frage zu entscheiden, ob die so ausnehmend giftigen Eigenschaften des Coniins auf

das Conylen zurückgeführt werden können. Die in dieser Beziehung vorgenommene Vergleichung mit dem Coniin gab folgende Resultate : 0,21 Coniin tödteten ein junges Kaninchen binnen $3^1/_2$ Minuten; 0,54 Conylen bewirkten bei einem zweiten Kaninchen von derselben Brut einen über eine Stunde andauernden Zustand von Betäubung, ohne jedoch eine Spur von Krämpfen oder Lähmungszustände zu verursachen. Ob, was bei dem völlig apathischen Hinbrüten des Thieres nicht unwahrscheinlich erschien, diese Betäubung mit Empfindungslosigkeit verbunden war, habe ich nicht untersucht. Jedenfalls geht aber wohl aus dem vollständigen Fehlen von Convulsionen und Lähmungserscheinungen hervor, dafs die Einwirkung des Conylens auf den Organismus mit jener des Coniins nichts gemein hat? Nach zwei Stunden hatte sich das Thier wieder vollständig erholt und frafs dargebotenes Gras und Kohlblätter mit grofsem Appetite. 1 Milligrm. Coniin tödtete ein Rothkehlchen binnen $^1/_2$ Minute, 1 Milligrm. Conylen bewirkte bei einem zweiten Rothkehlchen von derselben Brut keine wahrnehmbare Störung des Befindens.

Der weitere Gang der Arbeit erheischte die Darstellung von gröfseren Mengen Conylenbromid. Dieselbe wurde ebenfalls genau in der schon früher mitgetheilten Weise ausgeführt.

9 Grm. Conylenbromid wurden, um daraus Diacetylconylen darzustellen, in Befolgung der Wurtz'schen Methode mit 11 Grm. essigsaurem Silberoxyd, d. i. etwas mehr als 2 Aequivalenten des letzteren auf 1 Aequivalent des ersteren und mit so viel Eisessig, dafs das Ganze eine breiartige Mischung bildete, in eine Retorte eingetragen; es trat deutliche Erwärmung und gleichzeitige Bildung von Bromsilber ein. Um die Reaction zu unterstützen, wurde nun die Retorte an einen Kühlapparat angepafst und mit aufwärts gerichtetem Halse in ein auf 120 bis 140° C. erwärmtes Oelbad eingesenkt.

Die Erwärmung wurde eine Stunde lang unterhalten und hierauf das Abdestilliren bei der gleichen Temperatur begonnen und bei steigender Temperatur fortgesetzt. Es ging zuerst eine Mischung von Essigsäure und einem viel schwerer flüchtigen Stoffe und schliefslich, während das in das Retörtchen eingesenkte Thermometer einen nahezu constanten Siedepunkt von circa 225° C. zeigte, der schwerflüchtige Körper allein ohne Beimischung von Essigsäure über. Dieser Körper besitzt eine deutlich saure Reaction und einen pfeffermünzartigen Geruch. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab bei 18,2° C. 0,98866.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab folgende Zahlen :

0,2350 Grm. Substanz gaben 0,5455 Kohlensäure und 0,1955 Wasser,

woraus sich nachstehende procentische Zahlen ergeben :

	Gefunden	Berechnet
C	63,31	63,15
H	9,24	8,77
O	27,45	28,08
	100,00	100,00.

Die nebenangestellte Berechnung entspricht aber der Zusammensetzung des Diacetylconylens.

Eine zweite mit 60 Grm. Conylenbromid ausgeführte Operation lieferte 24 Grm. reines Diacetylconylen, die in nachstehender Art zur Darstellung des Alkohols verwendet wurden. Sie wurden mit ihrem gleichen Gewichte gepulvertem Kalihydrat in ein tubulirtes Retörtchen eingetragen. Nach einiger Zeit trat eine ziemlich starke Erwärmung ein; die eingetretene Reaction wurde befördert, indem das Retörtchen mit aufwärts gerichtetem Halse an einen Kühlapparat angepafst und hierauf im Oelbade längere Zeit hindurch auf 120 bis 140° C. erwärmt wurde. Die alsdann vorgenommene Destillation begann erst bei einer Temperatur des Oel-

bades von 230 bis 240° C. und ging selbst bei dieser Temperatur nur sehr träge vor sich. Hierbei ging zuerst ein ölartiger, sehr blafsgelb gefärbter Körper, und schliefslich in geringerer Menge eine stärker weingelb gefärbte Flüssigkeit von sehr dickflüssiger Beschaffenheit über. Die Menge der ersten dünnflüssigeren Partie betrug beiläufig 5 bis 6 Grm., während der dickflüssige Antheil nicht völlig 2 Grm. ausmachte.

Die Analyse des dickflüssigen Oeles gab folgende Resultate:

0,1443 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3560 Kohlensäure und 0,1450 Wasser.

Diese Zahlen ergeben aber die nachstehende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C	67,28	66,67
H	11,16	11,11

und die beigefügte Berechnung entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_8''H_{14}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Das dickflüssige Oel ist folglich Conylenalkohol.

Der Conylenalkohol stellt eine syrupartige Flüssigkeit dar, die leichter als Wasser ist. Er ist in Wasser fast unlöslich, in Weingeist und Aether löslich und von schwach aromatischem Geruche.

Der minder schwerflüchtige und dünnflüssigere Antheil des Destillates wurde nun einer nochmaligen Rectification unterworfen, und die hierbei zuerst übergehende Portion gleichfalls der Analyse unterworfen.

Dieselbe ergab folgende Zahlen:

0,2155 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5593 Kohlensäure und 0,2206 Wasser.

Demgemäfs ist die procentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C	70,87	71,11
H	11,37	11,11.

Die beigefügte Berechnung entspricht aber der Formel des Diconylenalkohols = $G_{16}H_{30}O_3$. — Dessenungeachtet scheint es mir unwahrscheinlich, dafs die untersuchte Substanz Diconylenalkohol sein sollte; denn nach der Analogie mit dem entsprechenden Aethylenalkohol müfste der Diconylenalkohol schwerer flüchtig sein als der einfache Conylenalkohol, während das Gegentheil stattfindet; vielleicht lag also hier eine zufällig dem Aequivalentverhältnifs entsprechende Mischung von Conylenalkohol und Conylenäther vor.

Was die Darstellung des Conylenäthers betrifft, so konnte ich auf dem von Wurtz für die Darstellung des Aethylenäthers eingeschlagenen Umwege nicht zum Ziele gelangen, da mir zu wenig Material für die hierbei erforderliche Reihenfolge von Operationen zur Verfügung stand. Eben so wenig gelang aber der Versuch, den Aether direct durch Zersetzung des Bromides mittelst Aetzkali zu erhalten, wiewohl ein in dieser Richtung angestellter Versuch, den ich in meiner ersten Publication über diesen Gegenstand beschrieben habe, mir den besten Erfolg zu versprechen schien. Ich erhielt vielmehr, als ich den dort beschriebenen Versuch im gröfseren Mafsstabe wiederholte, Gemische von flüchtigen Körpern, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zum Theil beträchtlich höher, zum Theil beträchtlich tiefer als beim Conylenoxyd lag, und deren Trennung mir nicht gelang. Leider mufste ich auch defshalb für den Augenblick darauf verzichten, das Verhalten des Conylenoxydes zu Ammoniak zu prüfen. Was aber das Verhalten des Conylenbromides zu Ammoniak betrifft, so lieferten die in verschiedener Weise ausgeführten Versuche keinerlei basische Körper. Sättigt man eine Auflösung von Conylenbromid in Weingeist mit Ammoniakgas und erwärmt die so erhaltene Mischung in einer hermetisch geschlossenen Glasröhre längere Zeit im siedenden Wasser, so scheidet sich zwar Bromammonium in grofser

Quantität aus, allein Zusatz von Wasser zu der weingeistigen Flüssigkeit bewirkt die Abscheidung eines neutralen ölartigen Körpers, der immer noch sehr viel Brom enthält; vielleicht entsteht hierbei Einfach-Bromconylen = $C_8H_{12}Br$?

Notiz über das Nitro-Erythroglucin;
von *J. Stenhouse* *).

Die frühere Analyse des Nitro-Erythroglucins **) durch Stenhouse entsprach nicht genau der Formel $C_8H_6(NO_4)_4O_8$. Stenhouse hat diese Verbindung nochmals dargestellt und analysirt. Gepulvertes Erythroglucin, in kleinen Portionen zu kalt gehaltener rauchender Salpetersäure gesetzt, löst sich darin unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, und wenn die Lösung mit einem, dem der angewandten Salpetersäure gleichen oder etwas mehr betragenden Gewicht Vitriolöl vermischt wird, so gesteht das Ganze innerhalb einer halben Stunde zu einem krystallinischen Brei, welcher auf einem mit einem Asbestpfropf versehenen Trichter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier geprefst und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde. Bei Anwendung von 8 Grm. Erythroglucin und 2 Unzen rauchender Salpetersäure wurden 14,5 Grm. gereinigtes Nitro-Erythroglucin erhalten. Letzteres ergab bei der Analyse (die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd, die Stickstoffbestimmung nach Dumas' Verfahren ausgeführt) :

	berechnet		gefunden	
C_8	48	15,90	16,03	15,89
H_6	6	1,98	2,11	2,12
N_4	56	18,55	18,59	
O_{24}	192	63,57	—	
	302	100,00.		

*) Journ. of the London Chemical Society [2] I, 299.

**) Diese Annalen LXX, 228.

Das Erythroglucin wurde aus der Nitroverbindung wieder dargestellt, durch Lösen der letzteren in mit Ammoniak fast gesättigtem Alkohol und Einleiten von Schwefelwasserstoff in diese Lösung. Nachdem dieselbe dann etwa 24 Stunden lang gestanden hatte, wurde die Behandlung mit Schwefelwasserstoff wiederholt; es schied sich viel Schwefel aus; nach einigem Stehen wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand vollständig mit siedendem Wasser ausgezogen und die Lösung filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich, nach Behandlung desselben mit Thierkohle bei freiwilligem Verdunsten, Krystalle aus; durch Umkrystallisiren derselben aus wenig Wasser wurden gut characterisirte Erythroglucin-Krystalle, zusammen mit einigen Büscheln von Nadeln, erhalten.

Vegetationsversuche;

von *F. Stohmann.*

I. Versuche in wässerigen Lösungen der Nährstoffe mit Mais, Bohnen, Kartoffeln und Zuckerrüben.

Mais.

Meine im Jahre 1861 in Weende angestellten Versuche (Göttinger gelehrte Anzeigen 1861, S. 237; diese Annalen CXXI, S. 285; Journal für Landw. 1862, S. 1) liefsen mich zu dem Schlusse kommen, dafs Maispflanzen in wässerigen Lösungen der Nährstoffe zur vollständigen Entwickelung gebracht werden können, sobald neben den sämmtlichen, durch die Analyse nachgewiesenen Aschenbestandtheilen auch Salpetersäure und Ammoniak zugegen sind. Ich befand mich dabei im Widerspruche mit den Resultaten Knop's, nach denen Kieselsäure, Chlor, Natron, Ammoniak entbehrlich sein

sollen und auch dem Eisenoxyd nur eine indirecte Wirkung zukommt. Auf die Kieselsäure hatte ich damals keine Rücksicht genommen, sondern allen meinen Pflanzen dieselbe gleichmäfsig gegeben. Um nun die Bedeutung der Kieselsäure näher zu erforschen und gleichzeitig meine Beobachtungen in Bezug auf das Ammoniak, Chlor und Natron zu controliren, nahm ich im verflossenen Sommer (1863) die Versuche wieder auf, mit der Abweichung jedoch, dafs ich die Nährstofflösungen nicht mehr der procentischen Zusammensetzung der Asche möglichst analog, sondern nach den von Knop aufgestellten Aequivalentverhältnissen combinirte.

Das für die Vegetationsversuche an hiesiger Versuchsstation hergerichtete Glashaus ist ganz von Eisen und Glas construirt. Es hat einen Flächenraum von 12 Fufs Länge und 14 Fufs Breite und steht auf 14 Fufs hohen Pfeilern über der Erde, so dafs sein Fufsboden mit dem der ersten Etage des Wohnhauses in einer Ebene liegt; nur von hier aus ist es zugänglich. Mit seiner Rückseite lehnt es sich an die Südseite des Wohnhauses und ist von Osten, Süden und Westen ganz frei den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Die vordere, Südseite, hat vier grofse Fenster von 6 Fufs Höhe und $3^2/_3$ Fufs Breite, welche sich bis zu einem Winkel von etwa 40^0 öffnen lassen; aufserdem ist an den beiden Seitenwänden eine Scheibe von 1 Fufs Breite und $1^1/_3$ Fufs Höhe zum Oeffnen und im Dach zwei ähnliche Luftscheiben angebracht. Von den letzteren wurde später eine, um eine stärkere Ventilation hervorzubringen, durch ein 3 Fufs hohes, rundes, in der Mitte durch eine Querwand getheiltes Zinkrohr ersetzt. Das Glasdach, welches von Süden nach Norden in einem Winkel von etwa 20^0 steigt, wurde inwendig durch einen Kreideanstrich matt gemacht, um die directen Strahlen der Mittagssonne zu brechen.

Es zeigte sich jedoch bald, dafs die getroffenen Vorsichtsmafsregeln nicht genügend waren, dafs die Sonnenstrahlen zu direct wirkten und nicht genug Luftwechsel stattfand, um die stark erwärmte Luft abzuleiten, indem die Temperatur mehr wie tropische Wärmegrade erreichte. Beschattungsvorkehrungen anzubringen war in dem dicht mit Pflanzen besetzten Hause während des Sommers, ohne grofse Störungen herbeizuführen, nicht möglich, da es von aufsen ohne bedeutende Weitläufigkeiten nicht zu erreichen ist.

Eine Folge der zu sehr erhöhten Temperatur war ein übertrieben rasches Wachsthum der Pflanzen. Sie schossen dünn und schwächlich in die Höhe, die männliche Blüthe kam bei allen verfrüht und hatte ihren Samenstaub verloren, ehe die weibliche Blüthe zur Entwickelung gelangte. Eine normale Befruchtung fand daher nicht statt und es wurden in diesem Jahre nur wenige, kleine Körner geerntet, während die früheren Versuche Pflanzen mit mehreren hundert Körnern geliefert hatten. Die diefsjährigen Versuche können daher nur geringen Werth beanspruchen; ihre Veröffentlichung rechtfertigt sich nur dadurch, dafs doch wenigstens einzelne nicht uninteressante Beobachtungen dabei angestellt werden konnten.

Die Lösungen wurden sämmtlich aus chemisch-reinen Stoffen dargestellt, oder doch auf ihre Reinheit sorgfältig geprüft. Die *Kalisalze*, phosphorsaures und kieselsaures, wurden aus Weinstein, der unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt und in einer Platinschale verkohlt wurde, dargestellt, um sicherer jeden Natrongehalt der Kalisalze zu vermeiden. Die *Kieselsäure* war aus Wasserglas abgeschieden und durch anhaltendes Waschen von allem Chlornatrium befreit. Der *salpetersaure Kalk* durch Lösen von reinem kohlensaurem Kalk in reiner Salpetersäure; ebenso die *schwefelsaure Magnesia* durch Lösen von reiner Magnesia in destil-

lirter Schwefelsäure und Krystallisation. Das *kieselsaure Kali* wurde bereitet, indem 1 Aeq. reiner Weinstein mit 1 Aeq. Kieselsäure gemischt und in der Platinschale im Muffelofen stark geglüht wurde; die nach dem Ausziehen des löslichen kieselsauren Kali's zurückbleibende Kohle hinterliefs beim Verbrennen nur eine Spur von Kieselsäure. Das *phosphorsaure Kali*: indem die Kohle von 1 Aeq. Weinstein mit 1 Aeq. Phosphorsäure vermischt und die filtrirte Lösung zu einem bestimmten Volum aufgefüllt wurde.

Meinen früheren Erfahrungen folgend wurden die Lösungen in solcher Concentration angewandt, dafs in 1000 Th. Flüssigkeit immer 3 Th. wasserfreie Substanz enthalten waren, wobei das phosphorsaure Kali $KO . 2HO . PO_5$ nach Abzug des Constitutionswassers als $KO . PO_5$ berechnet wurde.

Die Samen haben in feuchtem Torfpulver gekeimt; die Pflänzchen wurden herausgenommen und in die Lösungen versetzt, sobald die beiden ersten Blättchen entwickelt waren. Da früher nachgewiesen ist, dafs die in destillirtem Wasser gekeimten Pflanzen bis zur vollständigen Perfection gebracht werden können, so konnte bei diesen Versuchen unbedenklich die Keimung in dem an sich unfruchtbaren Torf vorgenommen werden. Dafs die Pflänzchen während des kurzen Verweilens keine Nährstoffe aus dem Torf aufnehmen konnten, soll unten durch einen besonderen Versuch nachgewiesen werden.

Der Versuch begann am 16. Mai, indem an diesem Tage die Pflänzchen in die Nährstofflösungen versetzt wurden. Jede Versuchsreihe wurde mit vier Pflanzen ausgeführt. Die Flüssigkeiten waren in cylindrischen Gefäfsen von 1 Liter Inhalt enthalten.

Erste Versuchsreihe. — Schwefelsaure Magnesia, salpetersaurer Kalk, salpetersaures Kali und phosphorsaures Kali.

$MgO . SO_3 + 4 CaO . NO_5 + 2 KO . NO_5 + KO . PO_5.$

Die Reaction dieser, sowie aller übrigen Lösungen, war ganz schwach sauer, so dafs ein neutrales Lackmuspapier eben geröthet wurde.

Alle vier Pflanzen dieser Versuchsreihe kränkelten von Anfang an und starben nach wenigen Wochen ab.

Zweite Versuchsreihe. — Zusammensetzung der Lösung wie oben, nur statt des salpetersauren Kali's salpetersaures Ammoniak.

$MgO . SO_3 + 4 CaO . NO_5 + 2 NH_4O . NO_5 + KO . PO_5.$

Auch hier nur schwache Entwickelung der Pflanzen. Einer derselben wurde am 13. Juni eine Quantität phosphorsaures Eisenoxyd, welches in kohlensaurem Wasser suspendirt war, gegeben. Bei einer Beobachtung am 30. Juni zeigte diese Pflanze normales Ansehen, sie hatte sieben frische grüne Blätter und feine langgestreckte Wurzeln, wie sie den Maiswasserpflanzen eigen sind.

Die übrigen Pflanzen dieser Versuchsreihe waren am selben Tage welk; die dünnen, schlaff herabhängenden Blätter waren bleich, nur mit wenigen dunkelgrünen Streifen. Die Wurzeln waren kurz und dick; rechtwinkelig gegen die Hauptwurzeln waren kleine dicke Nebenwurzeln in grofser Zahl angesetzt.

Bei allen Versuchsreihen und Pflanzen wurde das verdunstete Wasser täglich ein- bis zweimal ersetzt. Zu diesem Zweck befand sich stets im Vegetationshause ein grofser Vorrath von destillirtem Wasser, welches also dieselbe Temperatur wie die Nährstofflösungen hatte. Aufserdem wurde jeden Abend, nach Sonnenuntergang, mittelst einer mit ganz feinen Löchern durchbohrten Spritze ein nebelartiger Regen durch das ganze Haus verbreitet, um die den Pflanzen so wohlthätige Feuchtigkeit der Atmosphäre herzustellen.

Endlich wurde alle 10 bis 14 Tage ein Zusatz von phosphorsaurem Kali gemacht, und zwar derart, dafs das verdunstete Wasser durch eine drei pro Mille enthaltende Lösung von phosphorsaurem Kali ersetzt wurde. Auf diese Weise wurde dem Bedarf an Phosphorsäure und Kali durchaus genügt; die üppig wachsenden Pflanzen, welche viel Wasser verdunstet hatten, bekamen ein gröfseres Quantum Salzlösung, als die kleinen. Wiederholte Prüfungen wiesen nach, dafs nie der ganze Vorrath an Phosphorsäure der Lösung erschöpft war.

Bis zum Ende des Versuchs — am 6. October — blieben die drei Pflanzen dieser Reihe kümmerlich und auch die vierte, welche phosphorsaures Eisen bekommen hatte, konnte zu keiner normalen Entwickelung kommen.

Die vier Pflanzen wurden getrocknet und hinterliefsen dabei 25,0 Grm. Trockensubstanz, von der 19,5 Grm. auf Stämme und Blätter, 5,5 Grm. auf die Wurzeln kamen. Die ganzen Pflanzen, mit Ausschlufs der Wurzeln, hinterliefsen 2,843 Grm. oder 14,58 pC. Asche, welche *keine Kohlensäure* enthielt.

Dritte Versuchsreihe. — Dieselbe Lösung wie in der zweiten Versuchsreihe mit Zusatz von Chlornatrium.

$$MgO . SO_3 + 4 CaO . NO_5 + 2 NH_4O . NO_5 + KO . PO_5 + NaCl.$$

Die Pflanzen waren ebenfalls, wie in der zweiten Versuchsreihe, hellgrün, doch etwas kräftiger wie jene. Die abnorme Wurzelbildung trat hier noch weit mehr hervor.

Zwei der Pflanzen bekamen am 13. Juni einen Zusatz von in kohlensaurem Wasser suspendirtem phosphorsaurem Eisenoxyd. Die eine der so behandelten Pflanzen wurde in Folge dessen weit kräftiger und saftig grün; auf die andere hatte der Zusatz von Eisenphosphat nicht einen in gleichem Mafse günstigen Einflufs, doch wurde sie entschieden besser

wie die ohne Eisen. Die erstere hatte zwei kleine verkrüppelte Körner angesetzt, welche getrocknet 0,098 Grm. wogen.

Die Stengel, Blätter u. s. w. der vier getrockneten Pflanzen wogen 34,0 Grm., die Wurzeln 9,5 Grm.; im Ganzen also 43,5 Grm. Die Pflanzen ohne Wurzeln gaben 4,757 Grm. *kohlensäurefreie* Asche oder 13,99 pC.

Vierte Versuchsreihe. — Dieselbe Lösung wie in der zweiten Versuchsreihe, mit Zusatz von Eisenchlorid, dessen Chlorgehalt äquivalent mit dem der dritten Versuchsreihe.

$$MgO.SO_3 + 4\,CaO.NO_5 + 2\,NH_4O.NO_5 + KO.PO_5 + {}^1/_3\,Fe_2Cl_3.$$

Die Pflanzen haben sämmtlich in Betreff der Farbe ein durchaus normales Ansehen, kräftige, dunkelgrüne, saftige Blätter. Eine Pflanze verkrüppelt, — auffallend kurzer, dicker Stamm, gedrungener Blattwuchs, bis die männliche Blüthe auf einem rasch in die Höhe geschossenen Stengel hervorkam. Das Wachsthum der drei übrigen Pflanzen nähert sich dem normalen. Am 30. Juni blühten alle drei männlich und weiblich, doch fand keine Befruchtung statt, es war schliefslich nur ein gut ausgebildetes Korn von 0,205 Grm. Trockensubstanz vorhanden. Die kräftigste Pflanze hatte am 30. Juni eine Höhe von 63 C. M. mit Blättern von 40 C. M. Länge und 5,5 C. M. Breite.

Die Wurzelbildung war ähnlich abnorm wie bei den vorigen Versuchsreihen. Anfangs Juli begannen jedoch die dicken Wurzeln, von unten anfangend, abzusterben und es bildeten sich neue feine langgestreckte Wurzeln, wie sie sonst bei Wassermaispflanzen vorkommen.

Die vier wasserfreien Pflanzen wogen einschliefslich der Wurzeln 53,5 Grm.; die Wurzeln 13,5 Grm., die übrigen Pflanzentheile 40,0 Grm. Letztere lieferten 5,289 Grm. oder 13,22 pC. ebenfalls *kohlensäurefreie* Asche.

Fünfte Versuchsreihe. — Dieselbe Lösung wie in der vierten Versuchsreihe, mit Zusatz von kieselsaurem Kali.

$$MgO . SO_3 + 4 CaO . NO_5 + 2 NH_4O . NO_5 + 3 KO . PO_5 + {}^1/_3 Fe_2Cl_3 + KO . SiO_3.$$

Die Lösung der vorigen Versuchsreihe reagirte nach dem Zusatz des kieselsauren Kali's deutlich alkalisch und es mufste die dreifache Menge phosphorsaures Kali zugesetzt werden, um eine schwach saure Reaction hervorzubringen.

Die Pflanzen entwickelten sich ungemein üppig und kräftig, so dafs der ganze Bau und das Ansehen fast dem in gedüngtem Boden gewachsener Pflanzen gleichkam. Allein schon Mitte Juni nahmen die Blätter eine schwarzgrüne Färbung an, die Rippen wurden immer dunkler und Anfangs Juli gingen sämmtliche Pflanzen zu Grunde. Trotz wiederholtem Zusatz von phosphorsaurem Kali waren die Lösungen durch Wurzelausscheidungen alkalisch geworden und dieses wurde leider erst zu spät entdeckt, um die Pflanzen noch retten zu können. Wäre es rechtzeitig beobachtet, so würden diese Pflanzen jedenfalls zu guter Entwickelung gelangt sein. So mufsten sie, nachdem sie kaum eine Höhe von 24 C. M. erreicht hatten, getrocknet werden. Sie wogen im Ganzen 32,0 Grm.; die Wurzeln 12 Grm., die übrigen Pflanzentheile 20 Grm. Letztere gaben 2,236 Grm. oder 11,18 pC. Asche, welche *4,29 pC. Kohlensäure* enthielt. Die Pflanzen hatten mithin 2,140 Grm. oder 10,70 pC. Asche nach Abzug der Kohlensäure.

Sechste Versuchsreihe. — Die Lösung entsprechend der *dritten* Versuchsreihe, mit dem Unterschiede, dafs kein salpetersaures Ammoniak, sondern salpetersaures Kali angewandt wurde.

$$MgO . SO_3 + 4 CaO . NO_5 + 2 KO . NO_5 + KO . PO_5 + NaCl.$$

Das Verhalten der Pflanzen war annähernd dasselbe, wie bei der dritten Versuchsreihe, ebenfalls nur wenig grüne

Blätter, abnorme Wurzelbildung. Zwei Pflanzen wurden auf Zusatz von in kohlensaurem Wasser suspendirtem phosphorsaurem Eisenoxyd zwar etwas besser, konnten aber auch zu keiner rechten Entwickelung kommen.

Die ganzen Pflanzen wogen trocken 29,5 Grm., die Wurzeln 7,0 Grm., die übrigen Theile 22,5 Grm. Letztere gaben 3,560 Grm. oder 15,82 pC. Asche, welche *4,78 pC. Kohlensäure* enthielt. Die Pflanzen hatten mithin 3,390 Grm. oder 15,07 pC. Asche nach Abzug der Kohlensäure.

Siebente Versuchsreihe. — Die Lösung entsprechend der *vierten* Versuchsreihe, mit dem Unterschiede, dafs kein salpetersaures Ammoniak, sondern salpetersaures Kali gegeben wurde.

$$MgO . SO_3 + 4 CaO . NO_5 + 2 KO . NO_5 + KO . PO_5 + {}^1/_3 Fe_2Cl_3.$$

Die Pflanzen dieser Versuchsreihe waren entschieden die kräftigsten von allen. Sie waren allerdings durch die übertriebene Wärme des Vegetationshauses zu rasch in die Höhe geschossen, wodurch die männliche Blüthe weit verfrüht kam. Sämmtliche Pflanzen erreichten die Höhe von 130 bis 140 C. M. und hatten von Anfang bis zum Ende der Vegetation kräftige, grüne Blätter. Die Wurzelbildung war die normale der Wassermaispflanzen, derart, dafs die vom Wurzelansatz ausgehenden, mit zahlreichen Nebenwurzeln besetzten, langgestreckten, durchscheinend weifsen Wurzeln das ganze Glasgefäfs bis zum Boden erfüllten und eine dichte, vielfach in einander verschlungene Masse bildeten. Normale Befruchtung hatte nicht stattgefunden, es fanden sich im Ganzen nur zwei Körner, welche wasserfrei 0,481 Grm. wogen.

Das Gesammtgewicht der vier Pflanzen betrug, wasserfrei berechnet, 132,5 Grm.; das der Wurzeln 20 Grm., das der übrigen Pflanzentheile 112,5 Grm. Letztere gaben 8,859

Grm. oder 7,87 pC. Asche, welche *4,63 pC. Kohlensäure* enthielt. Die Pflanzen hatten mithin 8,849 Grm., oder 7,51 pC. Asche nach Abzug der Kohlensäure.

Achte Versuchsreihe. — Die Lösung entsprechend der *fünften* Versuchsreihe, mit dem Unterschiede, dafs kein salpetersaures Ammoniak, sondern salpetersaures Kali angewandt wurde.

$$MgO.SO_3 + 4\,CaO.NO_5 + 2\,KO.NO_5 + 3\,KO.PO_5 + {}^1/_3\,Fe_2Cl_3 + KO.SiO_3.$$

Wegen der durch das kieselsaure Kali bewirkten alkalischen Reaction mufste, ebenso wie bei der fünften Versuchsreihe, die dreifache Menge phosphorsaures Kali angewandt werden.

Die Pflanzen dieser Versuchsreihe hatten die gröfste Aehnlichkeit mit denen der vierten, mit denen sie auch schliefslich in Betreff des Erntegewichts übereinstimmten. Sie waren bei weitem nicht so stark entwickelt, wie die der siebenten Reihe. Sie unterschieden sich aber dadurch von denen der vierten Reihe, dafs gleich von Anfang an die Wurzelbildung eine normale war.

Das Gewicht der getrockneten, wasserfreien Pflanzen betrug 53,0 Grm.; das der Wurzeln 13,5 Grm., das der übrigen Pflanzentheile 39,5 Grm. Letztere hinterliefsen 6,126 Grm., oder 15,51 pC. Asche, welche *3,82 pC. Kohlensäure* enthielt. Die Pflanzen hatten mithin 5,892 Grm., oder 14,92 pC. Asche nach Abzug der Kohlensäure.

Die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen.

Beim Verbrennen der Pflanzen, welches in Platinschalen zunächst über der einfachen Gasflamme und dann in der Muffel bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen wurde, trat bei allen starke Verpuffung ein. Es war mithin eine grofse Menge salpetersaurer Salze darin vorhanden.

Man beobachtet dieses allerdings auch bei in stark gedüngtem Boden gewachsenen Pflanzen, jedoch nie in so hohem Grade, wie bei diesen; auch habe ich bei meinen früheren, in wässerigen Lösungen gezogenen Pflanzen niemals eine so heftige Verpuffung gehabt — ein Beweis, dafs die Pflanzen aus den Lösungen so viel salpetersaure Salze aufgenommen hatten, dafs sie nicht im Stande waren die Gesammtmenge des Stickstoffs der Salpetersäure in organische Verbindungen überzuführen. Es kann diefs jedenfalls für spätere Versuche als ein Fingerzeig betrachtet werden, welcher darauf hindeutet, weniger salpetersaure und mehr phosphorsaure Salze anzuwenden.

Bei den *Kohlensäurebestimmungen* war es aufgefallen, dafs die sämmtlichen Aschen einen sehr bedeutenden, in Salzsäure unlöslichen Rückstand hinterliefsen. Hätte die Asche einfach aus schwefelsauren, phosphorsauren Salzen und Chlorverbindungen bestanden, so wäre dieses nicht möglich gewesen. Es wurde defshalb die bei der Kohlensäurebestimmung zurückbleibende Flüssigkeit mit dem Unlöslichen zur Trockne verdampft, mit concentrirter Salzsäure und Wasser behandelt und das Gewicht des Unlöslichen bestimmt. Dieses wurde darauf mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen und in der Masse nachher auf gewöhnliche Weise die Kieselsäure bestimmt. Es fand sich dabei, dafs *alle Aschen, ohne Ausnahme, gleichviel ob in den Lösungen Kieselsäure gegeben war, oder nicht, bedeutende Menge von Kieselsäure enthielten,* wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

Versuchsreihe	In Salzsäure unlösliche Bestandtheile der Aschen pC.	Reine Kieselsäure pC.	Gesammtmenge der in vier Pflanzen enthaltenen Kieselsäure Grm.	Auf 100 Theile trockene Pflanzenmasse kommt Kieselsäure
II.	11,01	8,72	0,247	1,266
III.	18,43	13,87	0,660	1,941
IV.	14,46	10,91	0,577	1,442
V.	13,24	12,16	0,272	1,360
VI.	8,45	7,30	0,260	1,155
VII.	11,46	10,37	0,919	0,817
VIII.	16,84	14,81	0,907	2,296.

Es hatten nur die Lösungen der V. und VIII. Versuchsreihe Kieselsäure enthalten. Wenn die Pflanzen verhältnifsmäfsig nur einen geringen Kieselsäuregehalt zeigen, so rührt dieses daher, dafs wegen des verfrühten Absterbens ihre Vegetationszeit eine sehr kurze war und dafs sie nicht zur Entwickelung kamen. Der Zusatz der Kieselsäure macht sich dagegen deutlich bemerkbar bei den Pflanzen der VIII. Reihe, indem diese auf 100 Theile trockener Substanz 2,296 Theile Kieselsäure enthielten.

Woher stammt der Kieselsäuregehalt der übrigen Pflanzen? Bei der grofsen Sorgfalt, welche auf die Darstellung der Salze und Lösungen verwandt wurde, ist es durchaus unwahrscheinlich, dafs sie als zufälliger Bestandtheil der Salze, als Verunreinigung in die Lösungen gekommen sein sollte. Es bleibt mithin keine andere Erklärung übrig, als dafs ein Theil der Glassubstanz gelöst sei und die Kieselsäure an die Pflanzen abgegeben habe. Eine einfache Rechnung wird zeigen, ob diese Annahme richtig sei.

Der Versuch dauerte 144 Tage. Die gröfste Menge der Kieselsäure finden wir bei den Pflanzen der VII. Reihe, nämlich in vier Pflanzen 919 Milligrm., also für jede Pflanze 230 Milligrm. Die Pflanzen zeichneten sich durch die üppigste Vegetation aus und verdunsteten in Folge dessen auch die gröfste Menge Wasser, dessen Quantität regelmäfsig ersetzt wurde. Nehmen wir an, dafs die Quantität des verdunsteten Wassers *durchschnittlich* täglich nur 50 CC. betragen habe (diese Zahl ist absichtlich zu gering gegriffen), so beträgt die Menge des verdunsteten Wassers während der 144 Tage 7200 CC., oder 7,200,000 Milligrm. Diese 7,2 Millionen Milligrm. Wasser wirkten während eines Zeitraums von 144 Tagen auf das Glas ein und lösten dabei 230 Milligrm. Kieselsäure, oder 1 Theil Kieselsäure wurde in 144 Tagen durch 31304 Theile Wasser aus dem Glase gelöst.

Schon Scheele beobachtete, dafs das Glas durch Wasser zersetzt wird, indem eine einfache Destillation von Wasser in Glasgefäfsen hinreicht, um das Destillat deutlich kieselsäurehaltig zu machen. Lavoisier, Chevreul und Andere bestätigten dieses. In neuerer Zeit fand Pelouze, dafs es genüge, fein gepulvertes Glas einige Minuten lang mit Wasser zu schütteln, um 2 bis 3 pC. vom Gewicht des Glases zu zersetzen. Das Pulvern des Glases kann keinen anderen Einflufs, als eine Vergröfserung der Oberfläche des Glases haben, wodurch höchstens die Einwirkung des Wassers beschleunigt wird. Da nun bei meinen Versuchen das Glas während 144 Tagen mit Wasser in Berührung war, da dieses Wasser täglich nicht unbedeutend erwärmt wurde, da es endlich noch eine geringe Menge schwach sauer reagirender Salze enthielt, so scheint es mir nicht mehr im mindesten zweifelhaft, dafs wirklich ein Theil des Glases zersetzt worden sei und dafs dieses den Pflanzen die Kieselsäure geliefert habe.

Dieses Verhalten der Kieselsäure zeigt wieder, wie unendlich schwierig die exacte Durchführung pflanzenphysiologischer Untersuchungen ist, wie leicht man sich dabei Täuschungen hingeben kann. Es bestätigt mich in meiner Ansicht der Gleichwerthigkeit der Nährstoffe, und ich mufs die Kieselsäure so lange als Pflanzennährstoff betrachten, bis durch die Analyse nachgewiesen ist, dafs es vollständig entwickelte Pflanzen giebt, deren Asche frei von Kieselsäure ist.

Die Aschen der Pflanzen der II., III. und IV. Versuchsreihe waren *frei von Kohlensäure*, die der übrigen enthielten sämmtlich Kohlensäure, obgleich der Kieselsäuregehalt der letzteren wenigstens ebenso hoch war. Die Lösungen II., III., IV. enthielten salpetersaures Ammoniak, statt des salpetersauren Kali's; die Lösung V. enthielt zwar ebenfalls salpetersaures Ammoniak, aber die dreifache Menge phosphorsaures Kali und aufserdem noch kieselsaures Kali. Da

der Kohlensäuregehalt der Aschen von Verbindungen der Alkalien oder alkalischen Erden mit organischen Säuren, oder anderen organischen Körpern herrührt, so scheint mir das Fehlen der Kohlensäure in der Asche der Pflanzen II., III. und IV. darauf hinzudeuten, dafs bei einem mangelnden Gehalt an Alkalien *ein Theil* des Alkalis durch Ammoniak vertreten werden könne. Beim Verbrennen der organischen Ammoniakverbindungen würde dann das Ammoniak ebenfalls zerstört werden und es müfste eine kohlensäurefreie Asche zurückbleiben.

Das rasche Absterben der vier Pflanzen der ersten Versuchsreihe, welche kein Eisen bekommen hatten, so wie der sichtlich günstige Einflufs des Eisenphosphats bei anderen Pflanzen, stellt die Bedeutung des *Eisens* wohl aufser allen Zweifel. Das Eisen erfüllt entschieden bei der Vegetation ganz bestimmte Functionen und dient nicht nur zu dem Zweck, die Phosphorsäure in die Pflanzen überzuführen. Der Einflufs des Eisens machte sich sehr bald dadurch anschaulich, dafs die vorher gelblich-weifsen Blätter von den Rippen ausgehend eine schöne grüne Farbe annahmen.

Bestimmte Schlüsse über die Bedeutung des Natrons, des Chlors und des Ammoniaks wage ich aus diesen Versuchen nicht zu ziehen, da sie nicht unter ganz normalen Verhältnissen angestellt waren. Was das *Ammoniak* betrifft, so bin ich allerdings geneigt mich Knop's Ansicht anzuschliefsen, insofern meine besten Pflanzen, Versuchsreihe VII., ohne Ammoniak gezogen waren. Das ganz characteristische Verhalten meiner früher ohne Natron gezogenen Pflanzen bestimmt mich aber, an der Bedeutung des *Natrons* festzuhalten, so lange wenigstens, bis Aschenanalysen bekannt geworden sind, in denen die Abwesenheit des Natrons nachgewiesen ist.

Bohnen.

Krupbohnen (weifse Flageolet) wurden im Garten gepflanzt und sobald die Keime die Erde durchdrangen vorsichtig aufgenommen. Die anhängende Erde wurde von den Wurzeln mit destillirtem Wasser abgewaschen, worauf die Pflanzen am 16. Mai in dieselben Lösungen wie die Maispflanzen gebracht wurden. Die Bohnen erwiesen sich aber noch weit empfindlicher gegen die grofse Wärme, wie die Maispflanzen. Sie trieben allerdings zahlreiche Blätter und blühten reichlich, die der Versuchsreihe VII. setzten auch einige kleine Schoten an, doch während der Blüthe verloren sie sämmtliche Blätter, warfen die Blüthen ab und gingen in ihrem oberen Theil bald ein. Ein eigenthümliches Verhalten zeigten nur die Wurzeln. Diese wuchsen noch lange Zeit fort. Nachdem der Stengel und die Blätter längst vertrocknet waren, trieben immer und immer wieder neue Wurzeln hervor, ohne dafs sich aber irgend ein oberirdisches Organ entwickelte. Nach Veränderung des Vegetationshauses werde ich im nächsten Sommer die Versuche mit Bohnen wieder aufnehmen.

Kartoffeln.

Nur in der Absicht, zu versuchen, ob es überhaupt möglich sei, die Kartoffel, welche gewifs als der Typus einer Landpflanze zu betrachten ist, in wässeriger Lösung einigermafsen zur Entwickelung zu bringen, wurden die Keime von im Keller ausgewachsenen Kartoffeln mit der gröfsten Sorgfalt so herauspräparirt, dafs kaum etwas von der Kartoffelsubstanz daran blieb. Zwei der Keime wurden getrocknet und wogen 0,004 und 0,006 Grm. Sie enthielten mithin jedenfalls weit weniger Nährstoffe als irgend ein bislang zu Vegetationsversuchen benutztes Samenkorn. Die Stelle der

künftigen Blätter liefs sich nur durch geringe Anschwellungen erkennen. Die Wurzel wurde durch einen durchbohrten feinen Korkabschnitt geschoben, mit etwas Baumwolle befestigt und so in die Nährstofflösung getaucht. Vier Gläser wurden dazu benutzt und zwar je zwei der Versuchsreihen V. und VII.

Zu meiner grofsen Freude sah ich bald die Blättchen sich entfalten und Wurzeln hervorbrechen. Die Vegetation verlief vortrefflich, alle vier Pflanzen trieben kräftige, dunkelgrüne Blätter. Die beiden Pflanzen der Lösung VII. waren kräftiger, wie die anderen, und von den beiden zeichnete sich eine wieder besonders aus. Mitte Juli entwickelten sich bei beiden Pflanzen VII. unterirdische Stengel und an diesen setzten sich bald zahlreiche kleine Knollen an. Von diesen erreichten die meisten bis zum Ende der Vegetationsperiode, wo das Laub vollständig abgestorben war, Mitte August, nur die Gröfse von 3 bis 4 MM. im Durchmesser; eine Knolle aber hatte 18 MM. im Längen- und 15 MM. im Querdurchmesser und wog 20 Grm. Sie war durchaus wohl ausgebildet und unterschied sich in keiner Beziehung von einer in der Erde gewachsenen Kartoffel.

Die noch an der Pflanze hängenden Kartoffeln sind vielen Besuchern gezeigt worden und ich konnte bereits im August Herrn Professer Knop in Möckern brieflich Mittheilung von dem glücklichen Ausfall des Versuchs machen.

Die Möglichkeit, Kartoffeln in wässerigen Lösungen der Nährstoffe zu ziehen, steht durch diesen Versuch unzweifelhaft fest, und es scheint sogar, als ob die Kartoffel sich vorzugsweise gut dazu eigne, da sie unter Umständen, wo Mais und Bohnen schon sichtbar leiden, oder zu Grunde gehen, noch vortrefflich gedeiht. Im nächsten Sommer werde ich mein Augenmerk ganz besonders auf diese Cultur der Kartoffeln lenken.

Zuckerrüben.

Kleine Zuckerrüben von Fingerdicke bis zu zwei Zoll Stärke der vorjährigen Ernte wurden in dieselben wässerigen Lösungen der Versuchsreihen I. bis VIII. gebracht, und zwar so, dafs sie zur Hälfte eintauchten, die obere Hälfte aber über der Flüssigkeit befindlich war. Der Zweck dieses Versuches war, zu ermitteln: ob die Rüben auf diese Weise zum Blühen und Samentragen gebracht werden können. Zur Controle wurden zwei Pflanzen in destillirtes Wasser gehängt, um zu sehen, wie weit die in der Pflanze enthaltenen Mineralstoffe zur Production neuer Pflanzensubstanz ausreichend seien.

Das Resultat des ganzen Versuchs war ein negatives, indem sämmtliche Rüben, bis auf eine, nach kurzer Zeit in Fäulnifs geriethen. Diese eine Pflanze trieb einen 60 CM. hohen Stengel und blühte auch, setzte aber keinen Samen an.

II. Versuche mit absorbirten Nährstoffen.

In Uebereinstimmung mit Knop hatte ich mich früher dahin ausgesprochen, dafs die Vegetation der Landpflanzen in wässerigen Lösungen als eine *abnorme* zu bezeichnen sei, und zwar namentlich aus dem Grunde, weil alle solche Pflanzen nur dann bestehen können, wenn der Experimentator die alkalischen Ausscheidungen der Wurzeln stets überwacht und mithin künstlich die Functionen des Bodens vollzieht, welcher alle ausgeschiedenen Alkalien sofort unlöslich macht und damit ihren nachtheiligen Einflufs auf die Vegetation aufhebt.

Die folgenden Versuche, welche sich eng an die schönen Arbeiten von Nägeli und Zöller (diese Annal. CXXI, 339) anschliefsen, bezweckten, die Vegetation von Maispflanzen unter solchen Verhältnissen zu studiren, wo alle Nährstoffe

im Boden chemisch gebunden und in unlöslicher Form vorhanden sind.

Der Boden war, wie bei Zöller und Nägeli, gröblich gepulverter Torf; die Präparation geschah aber auf eine andere Weise.

Bei einer Masse von zu erledigenden Arbeiten fehlte mir im Frühjahr die Zeit, das Absorptionsvermögen des Torfs zu bestimmen. Eine Zumischung von Salzen auf gut Glück würde dem Zweck nicht entsprochen haben, da dann die Möglichkeit immer vorhanden gewesen wäre, dafs ein Theil der Nährstoffe unabsorbirt geblieben sei. Ich lehnte mich defshalb mit dem Versuch an die landwirthschaftliche Praxis und wählte zur Befruchtung des Torfs Mistjauche, so wie sie von dem Düngerhaufen in die Jauchengrube abgeflossen war.

Ein gröfseres Quantum Torf wurde in einen mit durchlöchertem Doppelboden versehenen Bottich gebracht und mit Mistjauche übergossen. Nach einigen Stunden wurde das Flüssige abgezapft und die noch dunkelbraune Lösung von neuem aufgegossen. Auch beim zweiten Abzapfen flofs sie noch stark gefärbt ab, der Torf mufste daher jedenfalls ganz gesättigt und ein Ueberschufs von Nährstoffen vorhanden sein. Der so gesättigte Torf wurde nun mit grofsen Massen von Wasser während *drei Wochen* ausgewaschen, bis Alles in Wasser Lösliche fortgeführt war.

Mit diesem präparirten und gewaschenen Torf wurden zwei grofse Töpfe von 40 C. M. Durchmesser und eben solcher Höhe gefüllt. (Ganz gesättigt.)

Zwei andere Töpfe von 30 C. M. Durchmesser bekamen eine Mischung von gleichen Theilen präparirtem und gleichen Theilen rohem Torf. (Halb gesättigt.)

Zwei weitere Töpfe, von derselben Gröfse wie die vorigen, erhielten eine Mischung von 1 Theil präparirtem Torf und 3 Theilen rohem Torf. (Ein Viertel gesättigt.)

Endlich wurden noch zwei Töpfe mit rohem Torf gefüllt.

Am 16. Mai wurden in jeden der Töpfe, in möglichst gleich grofsen Abständen, fünf Maiskörner gelegt und von jetzt ab wurde, durch tägliches Begiefsen mit destillirtem Wasser, für gleichmäfsige Feuchtigkeit des Bodens gesorgt.

Die Körner keimten sämmtlich und die Vegetation verlief, wie es bei dem Zustande des Bodens zu erwarten war.

Auf diese Versuche erwies die allzu hohe Temperatur des Vegetationshauses sich als durchaus unschädlich.

In dem *ganz gesättigten Torf* entwickelten die Pflanzen sich vortrefflich, hatten dichte feste Stämme, grofse dunkelgrüne Blätter, blühten normal männlich und weiblich und erreichten hier eine Höhe von mehr als 2 Meter; bei der Ernte fanden sich an diesen Pflanzen acht Kolben, dicht besetzt mit reifen Körnern.

In dem *halb gesättigten Torf* wurden die Pflanzen annähernd eben so hoch, wie in dem ganz gesättigten; ihr Bau war jedoch bei weitem nicht so gedrungen und dicht wie bei den anderen; die Stämme weit dünner, der Abstand der kleineren Blätter gröfser, die Blüthen spärlich, so dafs schliefslich nur zwei befruchtete Kolben vorhanden waren.

In dem nur zu *einem Viertel* gesättigten Torf erreichten die Pflanzen die Höhe von 1,5 Meter, doch war der Abstand in ihrem übrigen Bau nicht so auffallend, wie der der beiden vorigen. Es kamen allerdings nur wenige Blüthen und schliefslich war nur ein Kolben mit fünf Körnern vorhanden.

In dem *rohen Torf* wuchsen endlich nur kleine verkrüppelte Pflanzen, deren Höhe von 8 bis 18 C. M. schwankte. Sie starben bald ab und konnten offenbar sich nicht weiter entwickeln, als der im Samen enthaltene Vorrath an Nährstoffen reichte.

In den ersten Tagen des Octobers wurden sämmtliche Pflanzen dicht an der Erde abgeschnitten und, um sie auf

einen gleichmäfsigen Grad der Trockenheit zu bringen, vier Wochen lang der Luft ausgesetzt. Das milde Wetter des Octobers und der häufige Sonnenschein erwärmte die Luft im Vegetationshause genügend, um eine vollständige Trocknung herbeizuführen.

Die Gewichte von lufttrockenen Pflanzen verhielten sich folgendermafsen :

1) Ganz gesättigter Torf :

Stämme, Blätter u. s. w.	650 Grm.
Körner	153 „
Kolben	33 „
Im Ganzen	836 „

2) Halb gesättigter Torf :

Stämme, Blätter u. s. w.	350 Grm.
Körner	15,5 „
Kolben	2,5 „
Im Ganzen	368,0 „

3) Ein Viertel gesättigter Torf :

Stämme, Blätter u. s. w.	250 Grm.
Körner	1,5 „
Kolben	0,5 „
Im Ganzen	252,0 „

4) Roher Torf :

Die ganzen Pflanzen . 17,5 Grm.

Vergleicht man nun die Erträge von Pflanzensubstanz untereinander und mit dem Düngungszustande des Torfs, so stellen sich folgende Verhältnifszahlen heraus :

	Roher Torf		Ein Viertel gesättigt		Halb gesättigt		Ganz gesättigt
Die Düngermenge	0	:	1	:	2	:	4
Die Erträge	17,5	:	252	:	368	:	836
	1	:	14,4	:	21,0	:	47,8
			1	:	1,46	:	3,32
					1	:	2,28.

Durch die Düngung mit im Wasser unlöslichen, oder vielmehr mit unlöslich gemachten Nährstoffen, war mithin der Ertrag bei dem ganz gesättigten Torf um das 47,8fache höher geworden, und sogar war der Ertrag in dem Falle, wo nur ein Viertel des Torfs mit Nährstoffen versehen war, um das 14,4fache gesteigert. Die Production an Pflanzensubstanz hat aber nicht ganz gleichen Schritt gehalten mit der Zufuhr von Pflanzennährstoffen. Während diese sich verhält wie 1 : 2 : 4, verhielt jene sich wie 1 : 1,46 : 3,32. Durch die durch Zumischung von 3 Theilen rohem Torf bewirkte Vergröfserung der Oberfläche der Torftheilchen sind also, wie auch in den Versuchen von Nägeli und Zöller, die Wurzeln befähigt worden, aus dem weniger gedüngten Torf eine gröfsere Menge von Nährstoffen aufzunehmen, und haben diesen daher auch relativ mehr erschöpft, wie den ganz gesättigten.

Ein ganz anderes Verhältnifs bildet sich aber, wenn man die Erträge der Körner vergleicht. Es verhielt sich :

	Roher Torf		Ein Viertel gesättigt		Halb gesättigt		Ganz gesättigt
Die Düngermenge	0	:	1	:	2	:	4
Der Körnerertrag	0	:	1,5	:	15,5	:	153,0
			1	:	10,3	:	102,0
					1	:	98,7.

Im rohen Torf war nicht ein einziges Korn; bei dem ein Viertel, halb und ganz gesättigten verhielten sich aber die Erträge fast genau wie 1 : 10 : 100, ein Beweis, dafs die Maispflanze in einem schwach gedüngten Boden wohl im Stande ist Blätter zu produciren, dafs aber zu einer ergiebigen Körnerernte eine starke Düngung erforderlich ist. Es stimmt dieses ja auch durchaus mit den Erfahrungen der Praxis überein.

Bei den Versuchen von Nägeli und Zöller hatte sich der Ertrag an Bohnen abweichend verhalten, nämlich :

	Ein Viertel gesättigt		Halb gesättigt		Ganz gesättigt
Die Düngermenge	1	:	2	:	4
Der Ertrag an Bohnen	1	:	1,4	:	2.

Hier war mithin ein ähnliches Verhältnifs wie bei den Erträgen der ganzen Pflanzensubstanz der Maispflanzen. Die Ernte in dem ganz gesättigten Torf war, im Verhältnifs zu der Düngermenge, nur halb so hoch wie in dem ein Viertel gesättigten.

Es folgert sich hieraus für die Praxis, dafs die Maispflanze in Betreff der Körnerproduction weit gröfsere Ansprüche an den Boden macht, wie die Bohne, und dafs man auf einem Boden, welcher eine reiche Maiskörnerernte gegeben hat, mit Sicherheit noch auf eine ergiebige Bohnenernte rechnen kann. Und ebenso, dafs ein Boden, welcher die Maisproduction verweigert, noch im Stande sein kann eine reiche Bohnenernte zu liefern.

Durch diese Versuche wird eine weitere Bestätigung der Lehre Liebig's geliefert und bewiesen: dafs die Pflanzen ihre Nährstoffe, unter normalen Verhältnissen, nicht aus im Boden circulirenden Lösungen, sondern unter Vermittelung des Wassers direct aus der Ackerkrume aufnehmen, und dafs die Ackerkrume die ihr in Lösung zugeführten Nährstoffe der Pflanzen in unlösliche, durch Wasser nicht auswaschbare Verbindungen verwandelt.

Agronom-chemische Versuchsstation Braunschweig.

Im Januar 1864.

Untersuchung der *Rubia munjista*, des ostindischen Krapps oder des *Munjeet* des Handels;

von *J. Stenhouse.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 14. Januar 1864.)

Es ist etwas auffallend, dafs, während wenige vegetabilische Substanzen so häufig und sorgfältig durch einige der ausgezeichnetsten Chemiker untersucht worden sind als die Wurzel von *Rubia tinctorum* oder der gewöhnliche Krapp, die *Rubia munjista* oder das *Munjeet*, welche Pflanze in so grofsem Umfang in Indien gebaut und als Farbstoff benutzt wird, wie es scheint nur sehr oberflächlicher Untersuchung unterworfen worden ist. Runge veröffentlichte 1835 an dem Ende seiner sehr ausgearbeiteten Abhandlung über den Krapp einige wenige Versuche, welche er in Beziehung auf das Färbevermögen das Munjeet ausgeführt hat, dessen Bestandtheile er als denen des gewöhnlichen Krapps sehr ähnlich betrachtete. Einige von Persoz u. A. über Munjeet gelegentlich gemachte Angaben und einige vor mehreren Jahren von mir angestellte Versuche liefsen mich vermuthen, dafs die Farbstoffe im Munjeet denen des gewöhnlichen Krapps zwar ähnlich aber keineswegs damit identisch sind und dafs wahrscheinlich das Alizarin und das Purpurin des Krapps in der indischen Pflanze durch einen entsprechenden Bestandtheil ersetzt seien. Ich habe diese Vermuthung im Wesentlichen als richtig befunden; denn der Farbstoff des Munjeet besteht nicht aus einem Gemische von Alizarin und Purpurin, sondern ist überhaupt frei von Alizarin und enthält Pupurin und eine schöne orange färbende Substanz, welche in goldfarbenen Schuppen krystallisirt und für welche ich die Bezeichnung *Munjistin* vorschlage. Das Munjistin ist im

Munjeet in beträchtlicher Menge enthalten und kann daraus leicht dargestellt werden.

Der Farbstoff des Munjeet läfst sich aus demselben in verschiedener Weise ausziehen; als das zweckmäfsigste habe ich das folgende Verfahren befunden. Je ein Pfund Munjeet wird fein gepulvert mit zwei Pfund schwefelsaurer Thonerde und etwa sechszehn Pfund Wasser vier bis fünf Stunden lang gekocht. Durch einmalige Behandlung mit schwefelsaurer Thonerde wird nicht die ganze Menge des Farbstoffs ausgezogen; die Operation ist defshalb fünf- bis sechsmal zu wiederholen. Die auf diese Art erhaltene rothe Flüssigkeit wird noch sehr heifs durch Tuchfilter geseiht, und die klare Flüssigkeit stark mit Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich bald ein hellrother Niederschlag aus, dessen Menge beim Stehen noch zunimmt und welchen man während etwa zwölf Stunden sich ruhig ansammeln läfst. Der Niederschlag wird dann auf einem Tuchfilter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis der gröfste Theil der Säure aus demselben entfernt ist. Er wird dann getrocknet, fein gepulvert und in einem angemessenen Extractionsapparat mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt, welcher die krystallisirbaren Farbstoffe des Munjeet auflöst und eine beträchtliche Menge einer dunkelgefärbten harzartigen Substanz zurückläfst. Nachdem der überschüssige Schwefelkohlenstoff durch Destillation entfernt ist, wird der hellrothe Extract, welcher hauptsächlich aus einem Gemische von Munjistin und Purpurin besteht, wiederholt mit mäfsigen Quantitäten siedenden Wassers, das mit Essigsäure schwach angesäuert ist, behandelt und die Lösung filtrirt; die Flüssigkeit wird etwas angesäuert, um das Purpurin in ihr weniger löslich zu machen. Das Munjistin löst sich zu einer klaren gelben Flüssigkeit, während fast die ganze Menge des Purpurins auf dem Filter bleibt. Auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zu dieser Lö-

sung wird das Munjistin in grofsen gelben Flocken gefällt. Diese werden auf einem Filter gesammelt und etwas mit kaltem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet und in siedendem Weingeist, welcher schwach mit Salzsäure angesäuert ist, gelöst, um jeden Rückhalt von Thonerde zu beseitigen. Da sich das Munjistin aus kalten alkoholischen Lösungen selbst bei dem Verdünnen derselben mit viel Wasser nicht abscheidet, so werden etwa $^3/_4$ des Weingeists abdestillirt, wo sich das Munjistin in grofsen gelben Schuppen abscheidet. Durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in der eben beschriebenen Weise wird das Munjistin ganz rein erhalten.

Es ist mir auch gelungen, das Munjistin direct aus dem Munjeet durch Kochen desselben mit Wasser, Filtriren der dunkel-bräunlichrothen Flüssigkeit und Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure darzustellen. Der sich ausscheidende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und mit siedendem Weingeist behandelt, welcher eine grofse Menge Pectin ungelöst zurückläfst. Das in die weingeistige Lösung gegangene Munjistin wird durch wiederholtes Umkrystallisiren in der bereits beschriebenen Weise rein erhalten. — Das zuerst beschriebene Verfahren ist indessen bei Weitem das bessere und in der That das einzige, welches ich empfehlen kann. — Der Farbstoff des Munjeet kann auch mittelst siedender Alaunlösung ausgezogen werden; aber ich habe es weit vortheilhafter gefunden, schwefelsaure Thonerde anzuwenden, da die Neigung des Alauns, zu krystallisiren, das Filtriren der Flüssigkeit erheblich erschwert.

Während des Siedens des Munjeet mit schwefelsaurer Thonerde wird eine erhebliche Menge Furfurol entwickelt. Bei dem gewöhnlichen Verfahren, Garancin durch Kochen

von gemahlenem Krapp mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure zu fabriciren, läfst sich, wenn Condensationsapparate an dem angewendeten Apparat angebracht werden, jede beliebige Quantität Furfurol erhalten. Ich versuchte auch, E. Kopp's Verfahren mit schwefliger Säure in Anwendung zu bringen, das für gewöhnlichen Krapp so ausgezeichnete Resultate giebt, aber ich fand es für Munjeet ganz unanwendbar.

Munjistin, wenn in der angegebenen Weise dargestellt, bildet aus Alkohol umkrystallisirt goldgelbe, stark glänzende Plättchen. Es ist nur mäfsig löslich in kaltem aber leicht löslich in siedendem Wasser, unter Bildung einer hellgelben Lösung, aus welcher es sich bei dem Erkalten derselben in Flocken abscheidet; gesättigte Lösungen gelatiniren fast. Es löst sich ziemlich in kaltem, leichter in siedendem Weingeist, und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser nicht gefällt. In kohlensaurem Natron löst es sich mit hellrother Färbung. In Ammoniakflüssigkeit löst es sich zu rother, schwach in's Braune ziehender Lösung; Aetznatron bringt mit ihm eine reiche carmoisinrothe Färbung hervor. Barytwasser giebt mit den Lösungen des Munjistins einen gelben Niederschlag. Sowohl die alkoholische als die wässerige Lösung des Munjistins giebt bei dem Kochen mit Thonerdehydrat einen schönen Lack von hell-orangerother Farbe, wobei fast die ganze Menge des Farbstoffs der Lösung entzogen wird. Diese Lacke lösen sich in einem grofsen Ueberschufs von Aetznatron mit schöner carmoisinrother Färbung.

Das Munjistin löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure zu einer hell-orangefarbenen Flüssigkeit, welche fast bis zum Kochen erhitzt werden kann, ohne dafs sie sich schwärzt oder schweflige Säure entwickelt; und es wird aus dieser Lösung durch Wasser anscheinend unverändert in gelben Flocken wieder gefällt. Bei Zusatz von Bromwasser zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Munjistin ent-

steht sofort ein blasser flockiger Niederschlag; wird dieser auf einem Filter gesammelt, gewaschen und in heifsem Weingeist gelöst, so erhält man kleine Krystallbüschel, welche offenbar aus einem Substitutionsproduct bestehen. Leider sind diese Krystalle durch eine harzige Substanz verunreinigt, von welcher ich sie nicht befreien konnte, so dafs sich ihre Zusammensetzung nicht ermitteln liefs.

Das Munjistin entzündet sich bei raschem Erhitzen auf Platinblech leicht und verbrennt ohne einen Rückstand zu lassen; bei vorsichtigem Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt es und krystallisirt dann wieder bei dem Erkalten. Bei sehr langsamem Erhitzen in einem Mohr'schen Apparat sublimirt das Munjistin zu goldgelben Schuppen und breiten flachen Nadeln von grofser Schönheit; diese haben alle die physikalischen Eigenschaften und auch die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz. Wird die Sublimation lange Zeit bei der möglichst niedrigen Temperatur, bei welcher noch Verflüchtigung stattfindet, fortgesetzt, so erhält man das angewendete Munjistin fast seiner ganzen Menge nach wieder.

Im Folgenden gebe ich die mit verschiedenen Präparaten von Munjistin ausgeführten Elementaranalysen dieses Körpers.

I. 0,314 Grm. Munjistin gaben 0,732 CO_2 und 0,106 HO.
II. 0,228 „ „ „ 0,535 „ „ 0,0765 „
III. 0,332 „ „ „ 0,7795 „ „ 0,1125 „
IV. 0,313 „ „ „ 0,734 „ „ 0,1095 „

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{16}	96	64,00	63,60	64,00	64,04	63,97
H_6	6	4,00	3,77	3,73	3,76	3,89
O_6	48	32,00	32,63	32,27	32,20	32,14
	150	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Der Kohlenstoffgehalt ergab sich in der ersten Analyse etwas niedriger, als in den drei anderen; diefs beruht dar-

auf, dafs das für jene Analyse angewendete Präparat nicht ganz frei von Thonerde war. Die Analyse III war mit sublimirtem Munjistin angestellt. Alle Analysen wurden mit Präparaten, die zu verschiedenen Zeiten dargestellt waren, ausgeführt, die Analyse I durch Verbrennung mit Kupferoxyd und die anderen durch Verbrennung mit chromsaurem Blei.

Bei dem Vermischen alkoholischer oder wässeriger Lösungen von Munjistin und essigsaurem Blei scheidet sich ein flockiger tief-orangefarbener Niederschlag aus, dessen Farbe auf Zusatz eines geringen Ueberschusses des essigsauren Salzes in Scharlach übergeht. Die beste Art, diese Verbindung darzustellen, besteht darin, Munjistin in heifsem Weingeist zu lösen, und dann der filtrirten Lösung eine zur Fällung der ganzen Menge Munjistin unzureichende Menge essigsauren Blei's zuzusetzen, mit kaltem Weingeist auszuwaschen, in welchem die Bleiverbindung nur wenig löslich ist, und dieselbe erst im leeren Raum und dann im Wasserbad zu trocknen. Bei der Analyse ergab die Bleiverbindung folgende Resultate :

I. 0,836 Grm. gaben 0,407 PbO.
II. 0,623 „ „ 0,302 „
III. 0,428 „ „ 0,2075 „
IV. 0,523 „ „ 0,253 „
V. 0,2705 „ „ 0,3445 CO_2 und 0,0445 HO.
VI. 0,5350 „ „ 0,6830 „ „ 0,0920 „

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{80}	480	34,93	—	—	—	—	34,73	34,82
H_{25}	25	1,82	—	—	—	—	1,83	1,91
O_{25}	200	14,55	—	—	—	—	—	—
6 PbO	669,6	48,70	48,70	48,32	48,50	48,38	—	—

Alle analysirten Präparate waren zu verschiedenen Zeiten dargestellt; nur die Analysen IV und V beziehen sich auf Substanz von derselben Bereitung.

Die Zusammensetzung der Bleiverbindung scheint nach diesen Analysen der etwas abnormen Formel $5\,C_{16}H_5O_5 + 6\,PbO$ zu entsprechen, welche die einer basischen Bleiverbindung wäre; diese Formel ist übrigens ganz analog der der Bleiverbindung des Purpurins, $5\,C_{18}H_5O_5 + 6\,PbO$, welche durch Wolff und Strecker *) beschrieben wurde.

Weder das sublimirte Munjistin noch das durch Krystallisation aus alkoholischer Lösung erhaltene verliert, wenn zuvor im leeren Raum getrocknet, dann bei 110° etwas an Gewicht. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dafs der gallertartige unkrystallinische Niederschlag, welcher sich bei dem Erkalten siedend gesättigter Lösungen von Munjistin abscheidet, ein Hydrat ist.

Munjistin zeigt in mehreren Eigenschaften beträchtliche Aehnlichkeit mit Runge's Krapporange, dem Rubiacin Schunck's; es unterscheidet sich jedoch wesentlich vom Rubiacin in mehreren Eigenschaften, wie z. B. der Löslichkeit in Wasser und Alkohol, und in dem Kohlenstoffgehalt (Rubiacin enthält nach Schunck's Analyse 67,01 pC. Kohlenstoff, Munjistin enthält nur 64,0 pC.). Die durch die Lösungen beider Substanzen hervorgebrachten Spectra sind, wie aus dem folgenden Auszug eines Briefes von Professor Stokes an mich hervorgeht, bestimmt verschieden.

„Die beiden Substanzen sind durch die verschiedene Färbung ihrer Lösungen in kohlensaurem Natron vollkommen verschieden, wenn nur eine kleine Menge Substanz angewendet wird. Die Lösung des Munjistins ist roth, ins Röthlich-Orangefarbene neigend; die des Rubiacins ist claretwein-roth. Die Färbungen sind ganz verschieden und zeigen eine verschiedene Absorptionsart an. Beide Lösungen zeigen ein einzelnes Minimum in dem Spectrum; aber während sich diefs

*) Diese Annalen LXXV, 24.

in dem durch die Rubiacinlösung hervorgebrachten Spectrum etwa von *D* zu *F* erstreckt, erstreckt es sich in dem von der Munjistinlösung hervorgebrachten Spectrum von ziemlich weit unterhalb *D* bis beträchtlich oberhalb *F*. Der Anfang und das Ende des Streifens ist in keinem der beiden Fälle sehr bestimmt, und wechselt natürlich auch mit der Concentration der Lösung; aber die Vergleichung beider Substanzen unter Anwendung verschieden concentrirter Lösungen derselben läfst keinen Zweifel darüber, dafs die Lage des Absorptionsstreifens für sie eine ganz verschiedene ist. Auf diese Weise kann man sich leicht davon überzeugen, dafs die Verschiedenheit der Färbung sich nicht etwa aus der Beimischung einer kleinen Menge einer Verunreinigung zu dem einen oder dem anderen Präparat erklären läfst. Mit Aetzkali giebt das Munjistin möglichst übereinstimmend dieselbe Färbung wie das Rubiacin, und zwar dieselbe wie die des Rubiacins in kohlensaurem Natron. Hier scheint eine kleine Verschiedenheit in den Spectren der Munjistin- und der Rubiacinlösung zu sein, die aber nicht beträchtlich genug ist dafs man sich auf sie verlassen könnte; so dafs also die fraglichen Substanzen sich durch das Verhalten ihrer Lösungen in *ätzendem* Kali nicht unterscheiden lassen."

„Eine zweite ganz gültige Entscheidung wird jedoch durch die verschiedene Farbe des Fluorescenz-Lichtes der ätherischen Lösungen gegeben. Die festen Substanzen selbst und ihre ätherischen Lösungen sind in beträchtlichem Grade fluorescirend; aber die Farbe des Fluorescenz-Lichtes der ätherischen Lösung des Rubiacins ist orangegelb, während die der ätherischen Lösung des Munjistins gelb nach Grün neigend ist. Die Untersuchung in einem reinen Spectrum zeigt, dafs die Verschiedenheit nicht auf der Beimischung einer in kleiner Menge anwesenden Verunreinigung beruht; aber der Gegensatz der Farben läfst sich auch bei Tageslicht,

fast ohne allen Apparat, nach dem Verfahren darthun, welches ich in meiner Abhandlung „über die Existenz einer zweiten krystallisirbaren fluorescirenden Substanz in der Rofskastanien-Rinde“ beschrieben habe (Quart. Journal Chem. Soc. II, 20). Ich betrachte jeden der eben erwähnten zwei Unterscheidungspunkte als an sich hinreichend, die Nichtidentität des Munjistins und des Rubiacins darzuthun *).“

Das Purpurin, welches ich aus Munjeet darstellen und in der angegebenen Weise von Munjistin reinigen konnte, bildete nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist schöne dunkel-carmoisinrothe Nadeln, welche alle die gewöhnlich für Purpurin angegebenen Eigenschaften besafsen. Bei der von Prof. Stokes vorgenommenen optischen Untersuchung ergaben sie das für Purpurin ganz characteristische Spectrum.

0,3285 Grm. Purpurin gaben 0,8005 CO_2 und 0,1050 HO.

	Berechnet		Gefunden	Debus (im Mittel)
C_{18}	108	66,67	66,46	66,40
H_6	6	3,70	3,55	3,86
O_6	48	29,63	29,99	29,74
	162	100,00	100,00	100,00.

Nach den im Vorhergehenden mitgetheilten Resultaten kann also wohl kein Zweifel darüber sein, dafs die färbende Substanz im Munjeet, wie bereits angegeben, aus Purpurin und Munjistin besteht.

Einige Versuche, die in beträchtlich grofsem Mafsstab ausgeführt wurden, ergaben mir, dafs gewöhnlicher Krapp kein Munjistin enthält. Und dieses Ergebnifs ist ganz und gar durch meinen Freund Prof. Stokes bestätigt worden,

*) Es mag erwähnt werden, dafs das von Prof. Stokes untersuchte Rubiacin von Dr. Schunck selbst dargestellt war.

welcher fand, dafs der Krapp Alizarin, Purpurin und Rubiacin enthält.

Wird das Munjistin mit mäfsig starker Salpetersäure digerirt, so wird es unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Wird diese Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, so erhält man eine weifse krystallinische Masse, die fast ganz aus Phtalsäure, jedoch verunreinigt durch eine kleine Menge Oxalsäure, besteht. Die Oxalsäure läfst sich leicht in der Art beseitigen, dafs man die Masse mit etwas kaltem Wasser wascht und dann zwischen Fliefspapier ausprefst; oder auch in der Art, dafs man das Gemenge der zwei Säuren mit Kalk neutralisirt und dann mit siedendem Wasser behandelt, welches den phtalsauren Kalk auflöst. Die nach einem dieser beiden Verfahren von Oxalsäure befreite Säure zeigt alle die gewöhnlichen Reactionen der Phtalsäure. Eine der zweckmäfsigsten Arten sie zu reinigen besteht darin, sie wiederholt in einem Mohr'schen Apparat zu sublimiren, wo die wasserfreie Säure in schönen weifsen irisirenden vierseitigen Prismen, die oft mehrere Zoll lang sind, erhalten wird.

0,3745 Grm. der krystallisirten wasserfreien Säure gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,891 CO_2 und 0,095 HO.

	Berechnet		Gefunden	Marignac	Laurent
C_{16}	96	64,86	64,89	64,88	64,70
H_4	4	2,70	2,81	2,71	2,38
O_6	48	32,44	32,30	32,41	32,92
	148	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nach diesen Ergebnissen ist offenbar die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Munjistin als Hauptproduct sich bildende Säure Phtalsäure, welche bekanntlich auch aus Alizarin und Purpurin dargestellt werden kann.

Diese Reaction und eine Vergleichung der Formeln des Alizarins, Purpurins und Munjistins zeigen die sehr nahe Verwandtschaft zwischen diesen drei Substanzen, den einzigen wahren Farbstoffen der verschiedenen Krapparten, mit welchen wir bis jetzt bekannt sind.

Alizarin	$C_{20}H_6O_6$
Purpurin	$C_{18}H_6O_6$
Munjistin	$C_{16}H_6O_6$.

Zwei weitere für die Gewinnung von Phtalsäure sehr zweckmäfsig zu benutzende Materialien sind *1*) die dunkelrothe harzartige Substanz, welche in Verbindung mit Thonerde bei der Darstellung des Munjistins als in Schwefelkohlenstoff unlöslich rückständig bleibt, und *2*) die in reichlicher Menge nach dem Ausziehen des Alizarins aus E. Kopp's s. g. grünem Alizarin mittelst Schwefelkohlenstoff rückständig bleibende grüngefärbte harzartige Substanz.

Ich habe Marignac's und Schunck's Versuche über die Destillation eines Gemenges von Phtalsäure und Kalk wiederholt; und wie diese beiden Chemiker fand auch ich, dafs sich hierbei sehr aromatisch riechendes Benzol bildet, aus welchem durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure leicht Nitrobenzol und aus letzterem Anilin dargestellt werden kann. Die einzige Verunreinigung in dem aus Phtalsäure dargestellten Benzol scheint eine kleine Menge einer aromatisch riechenden öligen Substanz zu sein, welche der aus Zimmtsäure durch die Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk entstehenden ähnlich ist.

Ueber das Färbevermögen des Munjistins und das Munjeets. — Das Munjistin färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge hell-orangefarben. Mit Eisenbeize giebt es eine bräunlich-purpurne Färbung, und mit Türkischroth-Beize ein hübsches

Tief-Orange. Diese Farben sind ziemlich beständig und vertragen die Behandlung mit Kleie und Seife ganz gut. Das Munjistin modificirt die durch Munjeet hervorgebrachten Farben merklich, indem es, wie schon früher beobachtet, den rothen Farben eine Schattirung in Scharlach giebt.

Professor Runge gab 1835 an, dafs das Munjeet doppelt so viel verwerthbaren Farbstoff enthalte, als der beste Avignon-Krapp. Dieses Resultat war ein so unerwartetes, dafs der Verein für die Beförderung des Gewerbfleifses in Preufsen, an welchen Runge's Abhandlung ursprünglich gerichtet war, die Sache zur Begutachtung an drei ausgezeichnete deutsche Färber, die Herren Dannenberger, Böhm und Nobiling gab. Dieser Herren gaben als das Resultat zahlreicher und sorgfältig ausgeführter Versuche an, dafs das Munjeet, weit entfernt davon den gewöhnlichen Krapp an Reichthum an Farbstoffen zu übertreffen, im Gegentheil beträchtlich weniger von denselben enthält. Diese Schlufsfolgerung ist bestätigt worden durch die Erfahrung meines Freundes, des Herrn John Thom in Birkacre bei Chorley, einen der geschicktesten Drucker in Lancashire. Durch eine grofse Reihe von Versuchen, welche ich so eben beendet habe, finde ich, dafs das aus Munjeet dargestellte Garancin etwa ein halb so grofses Färbevermögen besitzt, wie das aus dem besten Krapp, nämlich Neapolitanischen Wurzeln, dargestellte. Diese geben jedoch nur etwa 30 bis 32 pC. Garancin, während Munjeet nach meinem Freunde Herrn Higgin in Manchester 52 bis 55 pC. giebt. Bei den jetzigen Preisen des Krapp und des Munjeet gewährt die Anwendung des letzteren für gewöhnliche Krappfärberei keinen pecuniären Vortheil. Die mit Munjeet hervorgebrachten Farben sind allerdings lebhafter, als die mit Krapp hervorgebrachten, aber nicht so dauerhaft, was auf der Gegenwart von Purpurin an der Stelle des Alizarins beruht. Es liegt jedoch viel Grund

vor zu glauben, dafs einige Türkischroth-Färber Garancin aus Munjeet in beträchtlicher Menge anwenden. Wenn diefs wirklich der Fall ist, so opfern sie die Dauerhaftigkeit dem Glanz der Farbe. Behandelt man ein solches Garancin mit siedendem Wasser und fällt die Flüssigkeit in der bereits beschriebenen Weise mit einer Säure, so läfst sich die Verfälschung mit Munjeet sehr leicht entdecken. Der wirkliche Gehalt an Farbstoff in Munjeet und in dem besten Krapp ist nahezu gleich grofs, aber der geringere Werth des Munjeets als Farbmaterial beruht darauf, dafs es nur die verhältnifsmäfsig schwachen Farbstoffe Purpurin und Munjistin enthält, von welchem letzteren eine nur kleine Menge nützlich ist, während die Gegenwart einer grofsen Menge Munjistin entschieden nachtheilig wirkt. In solchem Grade ist diefs der Fall, dafs das Garancin aus Munjeet viel reichere Schattirungen mit Thonerde-Beizen giebt, wenn ihm der gröfsere Theil des Munjistins mittelst siedenden Wassers entzogen ist.

Einwirkung des Ammoniaks auf Purpurin; Purpureïn. — Wenn eine Lösung von Purpurin in verdünnter Ammoniakflüssigkeit in einem Gefäfse mit weiter Oeffnung etwa einen Monat lang bei etwas erhöhter Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird und Ammoniak und Wasser von Zeit zu Zeit in dem Mafse, als sie verdunsten, wieder zugesetzt werden, so verschwindet das Purpurin fast gänzlich, während eine neue färbende Substanz sich bildet, welche fähig ist, Seide und Wolle ohne vorheriges Beizen schön rosenfarben zu färben, aber unfähig dazu ist, gebeizte Gewebe aus Pflanzenfaser zu färben. Wird jedoch starke Ammoniakflüssigkeit zum Auflösen des Purpurins angewendet, so findet eine beträchtliche Wärmeentwickelung statt; die Temperaturerhöhung beträgt bis zu 20° C., wenn man die

Kugel eines Thermometers in fein zertheiltes Purpurin steckt und nun concentrirte Ammoniakflüssigkeit auf dasselbe giefst. Das bei diesen Versuchen angewendete Purpurin war nach E. Kopp's Verfahren dargestellt, und ich verdanke dasselbe meinem Freunde Professor Calvert.

Die Lösung der neuen Substanz — des *Purpureïns* — wird filtrirt, um Staub und eine in verdünnter Ammoniakflüssigkeit unlösliche schwarze Substanz zu beseitigen. Es wird dann eine beträchtliche Menge verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, gekocht und erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wird das rohe Purpureïn auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und in heifsem Weingeist gelöst. Die weingeistige Lösung wird wiederum filtrirt, in sehr verdünnte siedende Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure auf etwa 50 bis 100 Theile Wasser enthaltend); nach dem Erkalten wird der Niederschlag gesammelt und gut ausgewaschen, und eine nochmalige Krystallisation aus siedender sehr verdünnter Säure giebt nun das Purpureïn ganz rein. Dieses etwas langwierige und zeitraubende Verfahren ist nöthig, um das Purpureïn von einigen unkrystallisirbaren schwarzen Substanzen zu befreien, welche theilweise durch den Weingeist und theilweise durch die letzte Krystallisation aus Säure beseitigt werden.

Da die neue Verbindung nach ihrer Bildungsweise und ihren physikalischen Eigenschaften grofse Analogie mit dem Orceïn hat, so habe ich sie als Purpureïn bezeichnet. Durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung oder aus siedender verdünnter Schwefelsäure unter besonderen Umständen krystallisirt, zeigt das Purpureïn im reflectirten Licht eine schöne irisirende grüne Farbe, während es unter dem Mikroscop sich in der Form von langen, tief-carmoisinrothen Nadeln zeigt. Wenn nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt, irisirt es nur schwach; seine Farbe ist dann bräunlichroth mit einem schwachen Stich ins Grüne.

Es ist nahezu unlöslich in Schwefelkohlenstoff und kalten verdünnten Säuren; es ist nur wenig löslich in Aether und kaltem Wasser, viel löslicher in heifsem Wasser und sehr leicht löslich in kaltem und heifsem Weingeist und in schwach alkalisch gemachtem Wasser; es wird aus den wässerigen Lösungen durch Chlornatrium gröfstentheils ausgefällt, und verhält sich in dieser Beziehung ganz ähnlich wie das Orceïn. Es ist leicht löslich in kalter concentrirter Schwefelsäure und wird bei dem Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wieder unverändert ausgeschieden; bei dem Erhitzen seiner Lösung in der Säure wird es jedoch zerstört. Seine wässerige Lösung giebt mit Chlorzink einen tief-rothen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid eine purpurfarbige gallertartige Ausscheidung, und mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von sehr tief-brauner Farbe, welcher in Ammoniak etwas löslich ist.

I.	0,3485	Grm.	Purpureïn	gaben	0,828 CO_2	und	0,1240 HO.
II.	0,340	„	„	„	0,813 „	„	0,123 „
III.	0,336	„	„	„	0,01552 N.		
IV.	0,535	„	„	„	0,02453 „		

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{66}	396	65,57	65,36	65,22	—	—
H_{20}	20	3,31	4,01	4,02	—	—
N_2	28	4,63	—	—	4,62	4,58
O_{20}	160	26,49	—	—	—	—
	604	100,00.				

Die Formel des Purpureïns wäre hiernach $C_{66}H_{20}N_2O_{20}$?

Professor Stokes hat mir folgende optische Untersuchung des Purpureïns mitgetheilt :

„Seine Lösungen zeigen Absorptionsstreifen, welche ihrem Character nach denen des Purpurins ganz ähnlich aber der Lage nach von denselben verschieden sind. Die

ätherische und die (mittelst Essigsäure) angesäuerte alkoholische Lösung zeigen dieses deutlich. Die Verschiedenheit der Farbe bei dem Purpurin und dem Derivate desselben (dem Purpureïn), welche durch die Anwendung des Prisma's nachweisbar ist, würde für die Betrachtung mit dem blofsen Auge nicht erkennbar sein. Eine Zeichnung für das durch die Purpurinlösungen gegebene Spectrum könnte auch für die der Lösungen des Derivates (des Purpureïns) dienen, wenn man nur die Streifen ein gutes Stück näher nach dem rothen Ende zu verrückte."

Nitropurpureïn. — Wenn das Purpureïn in einer kleinen Menge mäfsig concentrirter Salpetersäure, von etwa 1,35 spec. Gewicht, gelöst wird, so entweichen bei dem Erhitzen auf 100° C. rothe Dämpfe und bei nachherigem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich eine Substanz in prächtigen scharlachrothen Prismen aus, die einigermafsen dem chromsauren Silber ähnlich sehen aber von hellerer Farbe sind. Diese Substanz ist ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Wasser und fast unlöslich in Weingeist, aber löslich in heifser mäfsig-concentrirter Salpetersäure, aus welcher Lösung sie sich bei längerem Stehen derselben ausscheidet; bei dem Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie jedoch allmälig zersetzt. Bei dem Erhitzen bremt sie ab. Letztere Eigenschaft zusammen mit ihrer Bildungsweise zeigen deutlich, dafs diese Substanz ein Nitrosubstitutionsproduct ist und ich habe sie defshalb als Nitropurpureïn benannt. Die Menge derselben, welche ich bisher darstellen konnte, war für eine Ermittelung der Zusammensetzung dieses schönen Körpers zu klein, welcher ein prächtigeres Aussehen hat als alle mir bisher vorgekommenen Derivate der Krapp-Farbstoffe.

Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin. — Das für die folgenden Versuche angewendete Alizarin war durch Ausziehen von E. Kopp's s. g. „grünem Alizarin" *) mit Schwefelkohlenstoff erhalten. Das „grüne Alizarin" giebt nur etwa 15 pC. orangerothes Alizarin; dieses wurde dreimal aus Weingeist umkrystallisirt, aus welchem es sich gewöhnlich als ein orangefarbenes krystallinisches Pulver abscheidet. Unglücklicherweise enthält dieses Alizarin noch eine Beimischung von Purpurin, von welcher es sich weder durch Krystallisation noch durch Sublimation befreien läfst. In derselben Weise, wie es oben für Purpurin angegeben wurde, mit Ammoniak behandelt, gab das Alizarin eine dem Purpureïn analoge Substanz, die aber noch durch eine kleine Menge Purpureïn verunreinigt war **). Dieses Gemische ist durch meinen Freund Professor Stokes untersucht worden, welcher fand, dafs es Purpureïn, von dem im angewendeten Alizarin noch als Verunreinigung enthaltenen Purpurin herrührend, neben einer anderen Substanz (Alizareïn) enthielt, welche zu dem Alizarin in derselben Beziehung steht, wie das Purpureïn zu dem Purpurin. Folgendes ist einem vom Professor Stokes erhaltenen Brief entnommen.

---

*) Auch das „grüne Alizarin" verdanke ich Professor Calvert.

**) Nachdem die vorliegende Abhandlung bereits der Royal Society mitgetheilt war, ersah ich aus dem Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1862, S. 496, dafs ein ähnlicher Versuch mit Alizarin bereits durch Schützenberger und Paraf angestellt worden ist. Das von diesen Chemikern bei einer Darstellung erhaltene Product, welches sie als *Alizarinamid* bezeichnen, ergab die Formel $C_{40}H_{15}NO_{12}$ und das bei einer anderen Darstellung erhaltene Product ergab die Formel $C_{80}H_{33}N_3O_{24}$. Beide Producte waren getrocknet nahezu schwarze amorphe Substanzen. Es geht also aus den von Schützenberger und Paraf erhaltenen Resultaten hervor, dafs es diesen Chemikern ebensowenig wie mir gelungen ist, durch die Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin ein reines Product zu erhalten.

„Es wäre von vornherein sehr unwahrscheinlich, dafs ein so einfaches Verfahren, wie das von E. Kopp in Anwendung gebrachte, eine vollständige Scheidung zweier so ähnlicher Körper wie Alizarin und Purpurin bewirken sollte, und da ich sein Purpurin frei von Alizarin finde, so liefse sich fast mit Sicherheit darauf schliefsen, dafs sein „grünes Alizarin“ Purpurin enthalte, und diese beiden Körper sich dann zusammen in Schwefelkohlenstoff lösen und aus dieser Lösung in durch einander gemengten Krystallen abgeschieden werden, wenn sie nicht wirklich zusammenkrystallisiren.“

Einwirkung des Ammoniaks auf Munjistin. — Diese Einwirkung wurde nur in kleinem Mafsstabe versucht, aber die Resultate waren in keiner Weise befriedigend. Das Munjistin wird dabei gänzlich zerstört; der gröfsere Theil wird zu einer braunen humusartigen Substanz umgewandelt, die in Ammoniak unlöslich ist; das Uebrige bildet eine färbende Substanz, die dem Purpureïn analog aber nicht krystallisirbar ist. Diese Substanz färbt ungebeizte Seide bräunlich-orangefarben.

Durch die vereinigte Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff werden also die drei Farbstoffe : Alizarin, Purpurin und Munjistin, von adjectiven zu subjectiven Färbemitteln umgewandelt. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dafs bei Anwendung dieses bei der Orseille-Darstellung dienenden Verfahrens auf verschiedene andere Farbstoffe sich diese als einer ähnlichen Umwandlung fähig herausstellen mögen.

Einwirkung des Broms auf Alizarin. — Eine siedend gesättigte Lösung von Alizarin in Alkohol wird mit etwa 6 bis 8 Theilen Wasser gemischt, und zu dieser Flüssigkeit wird nach dem Erkalten derselben etwa 1 bis 1¹/₃ Theil Bromwasser gesetzt; es entsteht ein hellgelber amorpher Niederschlag. Wird die klare filtrirte Flüssigkeit nun vorsichtig zur Verflüchtigung des Weingeistes erhitzt, so scheidet sich eine tief-orangefarbene Substanz aus, die aus sehr feinen Nadeln besteht, welche mit einer kleinen Menge eines harzartigen Körpers verunreinigt sind, wenn das Brom in allzugrofsem Ueberschufs angewendet war. Diese Nadeln sind löslich in Weingeist und in Aether, unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelkohlenstoff, aus welcher letzteren Lösung sie bei freiwilligem Verdunsten derselben in dunkelbraunen Klümpchen sich ausscheiden. Mit Natron geben sie dieselbe purpurne Färbung wie das Alizarin. Sie färben mit Thonerde gebeizte Zeuge bräunlich-roth, doch mit wesentlich anderer Farbe als das gewöhnliche krystallisirte Alizarin. Professor Stokes theilt mir in einem Briefe Folgendes mit :

„Ich kann diese Substanz kaum von Alizarin unterscheiden. Die Lösungen in kalihaltigem Alkohol zeigen drei Absorptionsstreifen von ganz gleichem Aussehen. Messungen machen es wahrscheinlich, dafs für das bromhaltige Product die Streifen etwas näher nach dem rothen Ende zu liegen, aber dieser Unterschied in der Lage ist, wenn wirklich existirend, nur sehr gering. Das Fluorescenz-Licht war, wie es mir schien, bei der Bromverbindung unbedeutend mehr gelb, bei dem Alizarin mehr orange."

I.	0,375	Grm.	Substanz	gaben	0,207	AgBr.		
II.	0,703	„	„	„	0,389	„		
III.	0,401	„	„	„	0,221	„		
IV.	0,543	„	„	„	0,300	„		
V.	0,3575	„	„	„	0,695	CO_2	und	0,076 HO.
VI.	0,454	„	„	„	0,879	„	„	0,0965 „

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{60}	360	52,94	—	—	—	—	53,03	52,81
H_{16}	16	2,35	—	—	—	—	2,36	2,36
Br_2	160	23,53	23,49	23,54	23,45	23,51	—	—
O_{18}	144	21,18	—	—	—	—	—	—
	680	100,00.						

Das Präparat, auf welches sich die Analyse II bezieht, war wie oben angegeben dargestellt, dann in Weingeist gelöst und nochmals mit Brom behandelt.

Die etwas abnorme Formel $C_{60}H_{16}Br_2O_{18} = \begin{matrix} C_{20}H_6O_6 \\ 2\ C_{20}H_5BrO_6 \end{matrix}$ liefs mich während einiger Zeit zu der Ansicht hinneigen, die untersuchte Substanz möge ein Gemische von gebromtem Alizarin mit unverändertem Alizarin sein; aber da alle analysirten Präparate zu verschiedenen Zeiten dargestellt waren, so ist es sehr unwahrscheinlich, dafs eine solche Uebereinstimmung in den Resultaten der Analysen sich ergeben hätte, wären sie mit blofsen Gemischen zweier Substanzen ausgeführt. Die Existenz einer gebromten Verbindung findet auch darin eine Bestätigung, dafs die färbende Wirkung der Substanz von der des Alizarins in so bemerkenswerther Weise verschieden ist.

Einwirkung des Broms auf Purpurin. — Wird reines Purpurin in Weingeist gelöst, mit einer beträchtlichen Menge Wasser gemischt und eine wässerige Bromlösung zugesetzt, so bildet sich wie bei Alizarin ein gelber amorpher Niederschlag. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt, zur Verflüchtigung des Weingeists erhitzt, so lange sie noch heifs ist keinen Niederschlag, aber bei dem Abkühlen scheidet sich eine sehr geringe Menge eines braunen harzigen Pulvers aus. Es ergiebt sich hieraus, dafs die Anwesenheit einer

kleinen Menge Purpurin in dem Alizarin die Darstellung des reinen Brom-Substitutionsproductes aus dem letzteren nicht hindert, wenn man die Vorsicht beachtet, es von der Lösung zu trennen so lange diese noch heifs ist.

Ich habe noch zu sagen, dafs die in dieser Abhandlung angegebenen Versuche und Analysen durch meinen Assistenten Herrn C. E. Groves ausgeführt worden sind.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne meine Anerkennung auszusprechen für die werthvollen Dienste, welche mir Professor Stokes dadurch erwiesen hat, dafs er die von mir erhaltenen verschiedenen Producte der optischen Untersuchung unterwarf. Obgleich es klar ist, dafs eine im optischen Sinne des Wortes reine, nämlich keine das Spectrum afficirenden Verunreinigungen enthaltende Substanz noch weit davon entfernt sein kann, chemisch rein zu sein, so ist doch das Spectroscop dafür ungemein nützlich, Beimischungen verwandter Substanzen von sehr ähnlichen Eigenschaften anzuzeigen, die wegen ihrer grofsen Verwandtschaft unter einander sich nicht leicht von einander scheiden lassen. Ich bin gewifs, dafs Professor Stokes, wenn er seine ausgedehnten und genauen Beobachtungen über die Spectra der Farbstoffe und ähnlicher Substanzen in einem kurzen Abrifs zusammenstellen wollte, denen, die sich mit organischer Chemie beschäftigen, einen grofsen Gefallen erweisen würde.

Ueber zwei neue Zersetzungsproducte aus dem Guajakharz;

von *H. Hlasiwetz* und *L. Barth* *).

Eine frühere Untersuchung des Guajakharzes **) hat eine krystallisirte Säure kennen gelehrt, aus deren Zersetzung das Guajacol und das Pyroguajacin hervorgeht. Es lagen schon damals einige Beobachtungen vor, die zu einer Fortsetzung des Studiums dieser Säure sowohl wie des Harzes aufforderten, und wir theilen hier mit, wie durch die Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Harzsäure ein Körper entsteht, dessen Auftreten unter den Zersetzungsproducten einer Harzsäure neu und interessant ist.

Als es sich gezeigt hatte, dafs derselbe so wie aus der krystallisirten Harzsäure auch aus dem gereinigten Harz gewonnen werden kann, bedienten wir uns zu seiner Darstellung natürlich des letzteren, und befolgten dabei das nachstehende Verfahren.

Ein Theil Guajakharz wurde mit 3 bis 4 Theilen Aetzkali, welches in sehr wenig Wasser gelöst war, in einer Silberschale erhitzt. So lange das Kali nicht als Hydrat schmilzt, schwimmt die Harzmasse zäh und klumpig auf der Lauge. Erhitzt man jedoch weiter, so löst sich das Harz nach und nach unter Schäumen zu einer homogenen Masse auf.

In diesem Zeitpunkte mufs man das Feuer entfernen weil sonst leicht die Einwirkung mit einem Verkohlen und Verglimmen der Masse schliefst.

---

*) Mitgetheilt aus den Sitzungsberichten der k. Academie der Wissenschaften in Wien.

**) Diese Annalen CXIX, 266; Acad. Sitzungsberichte Bd. XLIII, S. 463. Vergl. auch die vorläufige Notiz in Bd. XLVIII, S. 1.

Man bringt sofort Wasser hinzu, und versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction. Durch dieses Sättigen scheidet sich eine gewisse Menge einer schwarzen theerigen Masse ab, während man zugleich einen schwachen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren wahrnimmt.

Man läfst erkalten, filtrirt durch ein nasses Filter, und schüttelt die Flüssigkeit so lange mit Aether aus, als dieser sich noch färbt.

Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt.

Der gut ausgewaschene Niederschlag wird unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die beim Filtriren des Schwefelblei's ablaufende Flüssigkeit ist nur schwach gefärbt; sie wird eingedampft und der Krystallisation überlassen *).

Der ersten Krystallisation folgt eine zweite, langsamere, wenn man die Mutterlaugen verdunstet. Die letzten, schon sehr braunen und dicken Antheile derselben wurden bei Seite gestellt. Diese erstarrten nach sehr langem Stehen breiartig, und waren erfüllt von einer weifsen krümlichen Ausscheidung, die einer zweiten Verbindung angehören, auf welche wir zurückkommen.

Die Krystalle der ersten wurden noch mit Thierkohle behandelt. Sie sind farblos, gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an, und erscheinen unter dem Mikroscop als übereinandergeschobene Aggregate oder zerklüftete Nadeln.

---

*) Die vom Bleiniederschlage abgelaufene Flüssigkeit enthält keinen wesentlichen Bestandtheil mehr. Wir haben uns trotzdem des Verfahrens bedient, die neue Substanz durch ihre Bleiverbindung abzuscheiden, weil wir fanden, dafs auf diesem Wege die Reinigung derselben schneller und mit geringerem Verlust gelingt, als durch Krystallisiren und Entfärben mit Kohle.

Mit einem Polarisationsmikroscop betrachtet zeigten sie keine Farbenerscheinungen.

Sie lösen sich in kaltem Wasser nicht ganz leicht, beim Erwärmen vollständig, und krystallisiren ziemlich bald wieder heraus. Sehr leicht lösen sie sich in Weingeist, weniger leicht aber doch vollständig in Aether.

Ihre wässerige Lösung reagirt sauer und ist herbe süfslich von Geschmack.

Sie giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive, schön dunkelblaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkalien dunkelroth wird. Alkalien für sich färben die Lösung der Säure nur unbeträchtlich, wenn sie rein ist. Bemerkt man hierbei eine grüne Färbung, so rührt diefs von einem Gehalt an der zweiten Substanz her, den man durch wiederholtes, wo möglich fractionirtes Umkrystallisiren beseitigen mufs.

Salpetersaures Silberoxyd bleibt in der Kälte unverändert, beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak wird es reducirt. Eine alkalische Kupferoxydlösung bleibt beim Erhitzen klar.

Die Säure schmilzt bei 199° C. (uncorrigirt). Trocken destillirt giebt sie ein schon im Halse der Retorte erstarrendes Oel.

Das Krystallwasser, welches sie enthält, entweicht bei 100°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_6O_4 . H_2O$ für die lufttrockene, und $C_7H_6O_4$ für die wasserfreie Substanz, und dieselbe fanden wir in einigen Salzen wieder.

I. 0,301 Grm. trockene Substanz gaben 0,6005 Kohlensäure und 0,1111 Wasser.

II. 0,3048 Grm. trockene Substanz gaben 0,6085 Kohlensäure und 0,1112 Wasser.

III. 0,3387 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0,0357 Wasser.

IV. 0,3484 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0,0367 Wasser.

		berechnet	I.	II.
C_7	84	54,5	54,4	54,5
H_6	6	3,9	4,0	4,0
O_4	64	41,6	—	—
	154	100,0.		

		berechnet	III.	IV.
$C_7H_6O_4$	154	—	—	—
H_2O	18	10,4	10,5	10,5
	172.			

Die Säure mit kohlensaurem Kalk gesättigt gab ein undeutlich krystallisirendes Kalksalz, für welches gefunden wurde :

0,3158 Grm. (bei 130° getrocknet) gaben 0,4894 Kohlensäure und 0,1127 Wasser.

0,2646 Grm. (bei 130° getrocknet) gaben 0,094 schwefelsauren Kalk.

Damit stimmt die Formel $C_7H_5CaO_4 + 1^1/_2 H_2O$:

		berechnet	gefunden
C_7	84	42,0	42,2
H_8	8	4,0	3,9
Ca	20	10,0	10,4
$O_{5,5}$	88	—	—
	200.		

Ein in derselben Weise dargestelltes Barytsalz war amorph; es gab bei 160° getrocknet 31,1 pC. Baryum. Die Formel $C_7H_5BaO_4$ verlangt 31,0 pC.

Die Salze der Alkalien sind für die Analyse nicht geeignet.

Der kreideweifse Niederschlag, welchen Bleizucker in einer Lösung der Säure hervorbringt, ist amorph. Seiner Zusammensetzung nach ist er ein basisches Salz dieser Säure.

0,408 Grm. Substanz (bei 130° getrocknet) gaben 0,2809 Kohlensäure und 0,042 Wasser.

0,3647 Grm. Substanz (bei 130° getrocknet) gaben 0,2518 Bleioxyd.

Diese Zahlen nähern sich der Formel $C_7H_5PbO_4 . Pb_2O$.

		berechnet	gefunden
C_7	84	17,5	18,7
H_5	5	1,0	1,1
Pb_3	310,8	64,8	64,1
O_5	80	—	—
	479,8		

Löst man dieses Salz in verdünnter Essigsäure, so krystallisirt aus der allmälig verdunstenden Lösung das einbasische Salz in wohlausgebildeten kleinen Krystallen. Aus den Mutterlaugen schiefsen andere Krystalle an, die viel bleireicher sind. Das erstere Salz bei 120° getrocknet gab :

0,3054 Grm. Substanz gaben 0,3514 Kohlensäure und 0,0598 Wasser.

0,3177 Grm. Substanz gaben 0,1414 Bleioxyd.

Die Formel $C_7H_5PbO_4 . H_2O$ verlangt :

		berechnet	gefunden
C_7	84	30,6	31,4
H_7	7	2,5	2,2
Pb	103,6	41,4	41,3
O_5	80	—	—
	274,6.		

Das Product der trockenen Destillation der Säure erwies sich nach Eigenschaften und Zusammensetzung als Brenzkatechin.

0,3178 Grm. Substanz gaben 0,7592 Kohlensäure und 0,167 Wasser.

	$C_6H_6O_2$	gefunden
C	65,4	65,1
H	5,4	5,8

Dem Angeführten zufolge hat unsere Säure dieselbe Formel wie die Protocatechusäure Strecker's, die Carbohydrochinonsäure von Hesse, die Oxysalicylsäure von Kolbe und Lautemann, die Hypogallussäure von Matthiessen

und Foster *), und wie diejenige endlich, welche durch Spaltung des Maclurins (der s. g. Moringerbsäure) mit Kalihydrat entsteht **).

Mit der letzteren Säure konnten wir sie direct vergleichen, und wir glauben behaupten zu können, dafs sie mit ihr identisch ist.

Wir fanden alle qualitativen Reactionen vollständig dieselben, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkte ***).

Verschieden war blofs die äufsere Form, in der das Kalk- und Barytsalz sich zeigten.

Diese Salze mit der aus Maclurin bereiteten Säure dargestellt krystallisirten ziemlich leicht und schnell, während das Kalksalz der Säure aus Guajakharz viel langsamer krystallisirte, das Barytsalz ganz amorph blieb.

Diese Verschiedenheit scheint jedoch nur von den Mengen abzuhängen, in welchen man die Salze darstellt. Als wir eine kleinere Menge der ersteren Säure zum Gegenversuch mit kohlensaurem Baryt absättigten, trocknete auch diefsmal die Lösung beim Stehen amorph ein, während sie früher krümliche Krystalle angesetzt hatte.

Characteristisch für diese Salze ist die schön violette Färbung, welche ihre Lösungen auf Zusatz von Eisenoxydulsalzen annehmen. (In der früheren Abhandlung steht irrthümlich Eisenoxydsalzen.) Diese war bei beiden Säuren völlig gleich.

---

*) Diese Annalen Supplementbd. I, 333 und II, 378.

**) Diese Annalen CXXVII, 351; Acad. Sitzungsber. Bd. XLVII, S. 10.

***) In der Abhandlung über das Maclurin ist der Schmelzpunkt der durch Zersetzung mit Kali erhaltenen Säure falsch notirt (170° statt 195°).

Bei der Beschreibung der Darstellung dieser Säure aus dem Guajakharz haben wir einer Substanz Erwähnung gethan, welche aus den letzten Mutterlaugen nach langem Stehen sich ausscheidet.

Diese ist von der beschriebenen Säure völlig verschieden; wir erhielten sie jedoch nur aus dem Guajakharz, nicht, oder nur spurenweise aus der krystallisirten Harzsäure oder deren Kalisalz.

Wir haben sie so gereinigt, dafs wir sie von den Mutterlaugen durch starkes Pressen zwischen Leinwand trennten, mit Thierkohle entfärbten, 5-6 mal auflösten und sich wieder ausscheiden liefsen.

Die Wiederholung dieser Operation ist nothwendig, weil ihr sonst leicht eine kleine Menge der ersteren Säure beigemengt bleibt, wie die Analysen der ersten herausgefallenen Partieen zeigten, die immer niedriger im Kohlenstoffgehalt waren, als die letzten. Die Substanz theilt ziemlich die Löslichkeitsverhältnisse der ersteren Säure. Im trockenen Zustand erscheint sie als ein weifses mehliges Pulver, welches unter dem Mikroscop kaum Spuren von Krystallisation zeigt. Die freiwillig verdunstende alkoholische Lösung trocknet warzig und rissig, firnifsartig ein.

Die Menge der Substanz, die wir erhielten (aus einem Pfund Harz kaum 3 Grm.), reichte zu einer vollständigen Untersuchung nicht aus.

Wir können für ihr Wiedererkennen daher vorläufig nur einige ihrer Reactionen anführen und verschieben ein eingehenderes Studium auf später.

Das auffallendste Verhalten zeigt sie gegen Alkalien. Selbst die geringsten Spuren geben in wässeriger Lösung damit vermischt und der Luft ausgesetzt eine prächtig smaragdgrüne Färbung, die bald sehr intensiv wird.

Durch diese Reaction dürfte sie, wo sie sich auch finden mag, besonders characterisirt sein.

Ihre wässerige Lösung giebt ferner mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Sodalösung schön violettroth werdende Färbung.

Sie reducirt salpetersaures Silberoxyd beim Erwärmen; bei Zusatz von Ammoniak schon in der Kälte.

Mit einer Trommer'schen Kupferlösung erhitzt scheidet sich Kupferoxydul aus.

Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der wässerigen Lösung einen weifsen, beim Erhitzen der Flüssigkeit grünlich werdende, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit röthlicher Farbe, die beim Stehen grünlich und beim Erwärmen gelbgrün wird. Auf Zusatz von Braunstein färbt sie sich in der Kälte olivengrün, in der Wärme schmutzig roth.

Die Analysen der bei 150° getrockneten Substanz haben ergeben :

I. 0,3079 Grm. Substanz gaben 0,7326 Kohlensäure und 0,1766 Wasser.

II. 0,3106 Grm. Substanz gaben 0,7360 Kohlensäure und 0,1790 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
C	64,89	64,62
H	6,37	6,40

Formeln, welche diesen Zahlen entsprechen, wären $C_9H_{10}O_3$, $C_{12}H_{14}O_4$ und $C_{15}H_{18}O_5$.

Sie verlangen :

	$C_9H_{10}O_3$	$C_{12}H_{14}O_4$	$C_{15}H_{18}O_5$	gefunden
C	65,1	64,9	64,7	64,8
H	6,0	6,3	6,5	6,4

Der Körper ist eine Säure und zersetzt kohlensaure Salze ziemlich leicht. Versuche, krystallisirte Verbindungen zu erhalten, die wir freilich nur mit sehr kleinen Mengen Substanz anstellen konnten, waren indefs bis jetzt vergeblich.

Ueber einen neuen, dem Orcin homologen Körper;

von *Denselben.*

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung über das Guajakharz liefsen es wissenswerth erscheinen, welchen Erfolg das dort befolgte Verfahren bei anderen Harzen wohl haben würde.

Wir haben zunächst die Reaction mit dem Galbanumharz wiederholt, und erhielten eine sehr merkwürdige krystallisirte Substanz, *die fast alle Eigenschaften des Orcins zeigt, und ihrer Zusammensetzung nach in der That als das nächste Homologe desselben betrachtet werden mufs.*

Die Darstellung derselben ist sehr einfach. Galbanumharz, von dem man durch Alkohol die gummösen Bestandtheile abgetrennt hat, wird mit $2^1/_2$ bis 3 Theilen Kalihydrat so lange geschmolzen, bis die Masse homogen ist. Die Zersetzung verläuft unter starker Entwickelung aromatischer Dämpfe und starkem Schäumen. Man bringt sofort nach dem Schmelzen Wasser hinzu, versetzt mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, filtrirt nach dem Erkalten, schüttelt die Flüssigkeit zwei- bis dreimal mit Aether aus, destillirt die ätherische Lösung, dampft den Rückstand noch etwas im Wasserbade ein, bringt ihn dann in eine Retorte und destillirt über freiem Feuer.

Anfangs geht eine kleine Menge einer wässerigen, nach flüchtigen Fettsäuren riechenden Flüssigkeit über, weiterhin wird das Destillat öliger und dicklicher. Man fängt es in Schalen auf und wechselt öfters diese Vorlagen.

Das ölige Product erstarrt dann sehr schnell zu schönen strahligen Krystallen, die nur von wenig Mutterlauge durchzogen sind.

Die anhängenden flüchtigen Fettsäuren lassen sich entfernen, wenn man das durch Destillation erhaltene Rohproduct wieder in wenig warmem Wasser löst, mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und die Flüssigkeit wieder mit Aether ausschüttelt.

Nach dem Entfernen des Aethers hinterbleibt ein syrupdicker Rückstand, der sehr bald krystallisirt und durch wiederholtes Umdestilliren leicht gereinigt werden kann. — Dieses Verfahren giebt vom Loth Galbanumharz etwa einen Grm. farbloser Substanz.

Man kann die Barytbehandlung umgehen, wenn man mit dem Thermometer öfters umdestillirt, und nur jene Parthien auffängt, die zwischen 269 und 272° übergehen; 271° ist nämlich der Siedepunkt der reinen Substanz. Ihre Eigenschaften sind folgende:

Sie ist geruchlos, sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Sie krystallisirt erst bei grofser Concentration ihrer Lösungen und zeigt dann, wie das Orcin, die Formen des rhombischen Systems, Tafeln oder kurze dicke Säulen. Ihre Reaction ist neutral, ihr Geschmack intensiv, unangenehm und etwas kratzend süfs.

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette, ins Schwärzliche ziehende Färbung, die auf Am-

moniakzusatz unter Abscheidung von Eisenoxyd verschwindet. Eine Chlorkalklösung giebt eine violette, wenig beständige Färbung.

Ammoniak färbt die Lösung an der Luft rosenroth, später dunkler, zuletzt bräunlich. Ueberläfst man eine ammoniakalische Lösung der Substanz der Verdunstung in gelinder Wärme, so trocknet sie zu einer dunkelblauen Masse ein, die sich mit blauer Farbe wieder in Wasser löst und auf Säurezusatz roth wird. Salpetersaures Silber wird beim Kochen und auf Ammoniakzusatz reducirt. Aus einer alkalischen Kupferoxydlösung scheidet sich beim Erhitzen Kupferoxydul aus.

Die reine Substanz ist zunächst vollständig farblos; beim Aufbewahren oder beim Liegen an der Luft färbt sie sich schwach röthlich. Sie schmilzt bei 99° C. und fängt bald darauf etwas zu verdampfen an.

Sie verbrennt mit leuchtender Flamme und hinterläfst beim Destilliren fast keinen Rückstand.

Sie krystallisirt wasserfrei und giebt bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel $\mathrm{C_6H_6O_2}$ führen.

I. 0,3014 Grm. Substanz gaben 0,724 Kohlensäure und 0,1548 Wasser.

II. 0,294 Grm. Substanz gaben 0,702 Kohlensäure und 0,151 Wasser.

		berechnet	I.	II.
$\mathrm{C_6}$	72	65,5	65,5	65,1
$\mathrm{H_6}$	6	5,5	5,7	5,7
$\mathrm{O_2}$	32	—	—	—
	110.			

Da sich diese Formel durch Verbindungen nicht controliren liefs, so haben wir eine Bestimmung der Dampfdichte versucht. Die hohe Temperatur, bei der man den Versuch ausführen mufs, läfst jedoch den Körper nicht ganz unzersetzt. Der Rückstand im Kolben war stark gebräunt. Die

erhaltene Zahl ist darum nicht ganz scharf, sie zeigt aber doch, dafs die Formel nur C_6 enthalten kann. Wir fanden die Dampfdichte zu 4,1 statt der berechneten 3,8.

Mit derselben Leichtigkeit wie das Orcin giebt der Körper auch ein

Bromsubstitutionsproduct. — Es bildet sich schnell beim Vermischen von gesättigtem Bromwasser mit einer nicht allzu concentrirten wässerigen Lösung desselben, bis die entstehende Trübung bleibend wird.

Man nimmt dabei einen stechenden Geruch, wie nach Brompikrin wahr, und die Verbindung fällt in kleinen voluminösen Nadeln heraus, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie wurden auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

So dargestellt sind sie weich, leicht verfilzt, in kaltem Wasser schwer löslich, löslich in siedendem, leicht löslich in Alkohol. Sie enthalten drei Aeq. Brom an der Stelle von drei Aeq. Wasserstoff.

Ihr Krystallwasser entweicht bei 100°.

0,3188 Grm. trockene Substanz gaben 0,247 Kohlensäure und 0,035 Wasser.

0,3126 Grm. trockene Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,5089 Bromsilber.

Hieraus ergiebt sich die Formel : $C_6H_3Br_3O_2$.

		berechnet	gefunden
C_6	72	20,8	21,1
H_3	3	0,9	1,2
Br_3	240	69,2	69,2
O_2	32	—	—
	347.		

Die Formel $C_6H_6O_2$ ist diejenige, auf welche in der Reihe der Homologen die des Orcins $C_7H_8O_2$ folgt.

Sie ist zugleich die Formel des Brenzcatechins und des Hydrochinons, mit welchen der neue Körper demnach isomer ist.

Für die Homologie mit dem Orcin spricht aufser den angeführten Thatsachen auch noch die Differenz der Siedepunkte, die, wie es die Regel verlangt, 19° ist. (Das Orcin siedet bei 290° C.)

Zwenger und Sommer haben als Zersetzungsproducte mehrerer Harze, unter diesen auch des Galbanums, einen, dem Chinon isomeren Körper, das Umbelliferon, erhalten, mit dem der oben beschriebene vielleicht im nächsten Zusammenhange steht. Auch zum Phloroglucin $C_6H_6O_3$ liefse sich eine Beziehung vermuthen, für die manches Aehnliche in den Reactionen, der süfse Geschmack und die Fähigkeit auch dieses Körpers, 3 Aeq. Brom aufzunehmen, spricht.

Diese Verhältnisse auszumitteln wird den Gegenstand unserer nächsten Versuche bilden.

Wir nennen den neuen Körper, da wir gefunden haben, dafs er auch aus dem Ammoniakgummiharz erhalten werden kann, *Resorcin*, um an seine Entstehung aus Harzen und seine Beziehung zum Orcin zu erinnern.

Neben dem Resorcin bildet sich bei dem Schmelzen der genannten Harze mit Kalihydrat auch noch etwas Oxalsäure und constant eine nicht unbeträchtliche Menge einer flüchtigen Fettsäure.

Löst man den Rückstand, der bei der eingangs mitgetheilten Bereitungsweise nach dem Abdestilliren des ätherischen Auszugs hinterbleibt, in Wasser auf und versetzt mit essigsaurem Bleioxyd, so fällt ein gefärbter Niederschlag, der im Wesentlichen oxalsaures Bleioxyd ist.

Mit Schwefelwasserstoff zersetzt liefert die eingedampfte Flüssigkeit Krystalle, die alle Eigenschaften der Oxalsäure zeigen.

Destillirt man ferner die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung der Kalischmelze für sich, so geht ein saures Wasser vom Geruch der Buttersäure über, aus welchen wir zuerst ein Natronsalz, dann durch Destillation dieses mit Schwefelsäure die freie Säure, und durch Sättigen der letzteren mit Barytwasser das Barytsalz dargestellt haben.

Es zeigte die Eigenschaften der Barytsalze mehrerer Fettsäuren, die Analysen aber deuten auf ein Gemenge.

Wir kommen später auch auf diese Verbindung zurück. Unsere weiteren Versuche werden sich noch auf mehrere Harze erstrecken. Es scheint, dafs vornehmlich Schleimharze Zersetzungsproducte der beschriebenen Art zu liefern im Stande sind. Mit Elemiharz und Colophonium erhielten wir negative Resultate. Die Myrrha dagegen giebt nach vorläufigen Reactionen einen neuen, krystallisirten Körper. — Weitere Mittheilungen darüber seien uns vorbehalten.

Innsbruck, Februar 1864.

Ueber die Verbrennung des Eisens in comprimirtem Sauerstoffgas;

von *E. Frankland.*

Bei der Anwendung eines kürzlich von Wien für die Royal Institution zu London bezogenen Natterer'schen Apparates zur Compression von Sauerstoffgas ereignete sich ein Vorfall, welcher allgemeiner bekannt zu werden verdient, da er ein merkwürdiges Verhalten des Eisens zu stark comprimirtem Sauerstoffgas erkennen liefs. Der Vorfall ereignete sich in folgender Weise. Sauerstoffgas wurde aus reinem

chlorsaurem Kali entwickelt, das in einer Florentiner Flasche erhitzt wurde; das Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen, das aus einem in Wasser eingetauchten glockenförmigen Gefäfse bestand, und aus diesem mittelst eines biegsamen Saugerohres in einen starken schmiedeeisernen Recipienten gepumpt, dessen Capacität 0,62 Liter und dessen Gewicht 2,775 Kilogrm. betrug. Als Sauerstoff bis zu etwa 25 Atmosphären Druck in den Recipienten gepumpt war, erfolgte eine starke Explosion, worauf sich ein Sprühregen von glänzenden Funken zeigte, der einige Secunden lang dauerte. Bei der Untersuchung des Apparates ergab es sich, dafs das Verbindungsstück zwischen der Pumpe und dem Recipienten nachgegeben hatte, so dafs das comprimirte Sauerstoffgas aus dem letzteren ausströmen konnte. Der das Ventil enthaltende Kopf der Pumpe war inwendig schwach angebrannt; das diesen Kopf mit dem Recipienten verbindende Stahlrohr war sehr heifs und offenbar in einem Zustande lebhafter Verbrennung gewesen, da es inwendig mit einer Schichte geschmolzenen Oxyds überzogen war, während die Höhlung sich auf wenigstens das Dreifache der ursprünglichen Dimension vergröfsert hatte und das Rohr sogar an zwei Stellen durchlöchert war. Auch der Recipient war erhitzt, wenn gleich nicht so stark, dafs man ihn nicht hätte mit der Hand anfassen können. Bei der Untersuchung der Höhlung desselben fand sich, dafs sich die Verbrennung auf den stählernen Kopf fortgepflanzt hatte, dessen enge Röhre zu einer geräumigen Kammer sich ausgehöhlt zeigte, während das stählerne conische Schraubenventil vollkommen verbrannt war. Die Verbrennung hatte auch hier noch nicht ihre Grenze gefunden, sondern sich in den Recipienten verbreitet, die innere Wandung desselben ergriffen und dieselbe mit geschmolzenen Kügelchen von Eisenoxydoxydul überzogen. Es läfst sich kaum daran zweifeln,

dafs, wenn das Verbindungsstück nicht nachgegeben und dem comprimirten Sauerstoffgas einen Ausweg dargeboten hätte, dieses Gas den Recipienten wenige Secunden später in die furchtbarste Bombe verwandelt hätte, deren fast unvermeidliche Explosion Stücke heftigst glühenden Eisens nach allen Richtungen geschleudert haben würde.

Bezüglich der ersten Ursache dieser Explosion kann man kaum zweierlei Meinung sein. Der Kolben und die Ventile waren mit Olivenöl geschmiert, und das letztere, durch die Hitze des comprimirten Gases entzündet, hatte die Verbrennung auf den Stahl und das Eisen des Apparates übertragen. Obgleich die Pumpe und der Recipient nicht künstlich abgekühlt wurden, so glaube ich doch nicht, dafs dieser Umstand zu der Verbrennungserscheinung erheblich beitrug, weil das Sauerstoffgas sehr langsam in den Recipienten gepumpt wurde; das Einpumpen mufste nämlich häufig unterbrochen werden, bis sich wieder die nöthige Menge Sauerstoffgas, welches gleichzeitig entwickelt wurde, angesammelt hatte. Zudem hatte ich unmittelbar vor der Explosion mich davon überzeugt, dafs der Recipient ganz kalt und der Kopf der Pumpe eben nur wahrnehmbar warm war. Wenige Tage zuvor war Sauerstoffgas bis zu 60 Atmosphären Druck *rasch* in denselben Recipienten, und gleichfalls ohne äufsere Abkühlung desselben, eingepumpt worden. Wie kann man sich erklären, dafs jetzt ein so verschiedener Erfolg eintrat?

Es ist nicht schwierig, hierauf Antwort zu geben, wenn man eine anscheinend unerhebliche Abänderung in dem Zustand des Apparats, welche bei der zweiten Operation da war, beachtet. In der Anweisung zum Gebrauche des Natterer'schen Apparates, wie sie in dem Handwörterbuch der Chemie im Artikel Kohlensäure enthalten ist, wird angegeben, man solle vor dem Beginne des Einpumpens in den Pumpenstiefel reines Oel eingiefsen, so dafs bei dem höchsten Stand des

Kolbens das Oel den schädlichen Raum des Stiefels ausfüllt. Was nämlich an Gas in dem s. g. schädlichen Raume bleibt, dehnt sich bei dem Zurückgehen des Kolbens wieder aus und verursacht so, wenn auch nicht einen wirklichen Verlust an Kraft, doch wenigstens eine beträchtliche Verzögerung in der ganzen Compressions-Arbeit. Bei der eben erwähnten Operation, bei welcher Sauerstoffgas bis zu einem Druck von 60 Atmosphären ohne Unfall in den Recipienten gepumpt wurde, hatte ich unterlassen, diesen Theil der Anweisung zu befolgen, während bei der nachfolgenden Operation, bei welcher die Explosion statt hatte, eine über $^1/_{10}$ Zoll dicke Oelschichte über den Kolben gegeben worden war, um den schädlichen Raum auszufüllen.

Nun hat eine sorgfältige Untersuchung der verbrannten Theile des Apparates keinen Zweifel darüber gelassen, dafs die Verbrennung in dem Raume zwischen dem Kolben und dem Ventil ihren Anfang nahm und dafs diese Schichte Oel zuerst entzündet wurde. Die Zusammendrückung von Sauerstoffgas auf $^1/_{25}$ seines Volums mufs nach den Gesetzen der mechanischen Wärmetheorie das Gas auf eine weit höhere Temperatur bringen, als die für die Entzündung von Oel unter günstigen Umständen erforderliche ist. Ist das Oel als ein dünner Ueberzug auf der Oberfläche einer Metallmasse ausgebreitet, so verhindert die rasche Wärmeabsorption durch die letztere die Erhitzung des Oels bis zu seiner Entzündungstemperatur; aber für eine $^1/_{10}$ Zoll dicke Oelschichte kann eine solche rasche Abkühlung nicht eintreten, und da, wo die Oberfläche des Oels mit dem Gas in Berührung ist, kann das Oel in Folge der raschen Mittheilung der Wärme des comprimirten Sauerstoffs an dasselbe zur Entzündung kommen, und die Verbrennung wird alsdann wahrscheinlich noch weiter begünstigt durch die Wärmewirkung bei der chemischen Einwirkung, welche in comprimirtem Sauerstoffgas

schon beträchtlich unterhalb der Entzündungstemperatur beginnt. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, dafs die Spuren von chlorsaurem Kali, welche stets bei rascher Entwickelung des Sauerstoffgases mit demselben übergerissen werden, bis in die Pumpe gekommen sind und hier bis zu einem gewissen Grade zu der rascheren Entzündung des Oels beigetragen haben.

Wie dem auch sei, ist wohl der beschriebene Vorfall als eine Warnung vor der Anwendung brennbarer Schmiermittel bei der Compression von Sauerstoffgas oder Stickoxydul zu betrachten. Wenn sich das Oel unter hohem Druck entzündet, wird es sicher die Entzündung dem Eisen des Recipienten mittheilen, welches offenbar in 25 fach comprimirtem Sauerstoffgas eben so leicht verbrennt wie Papier in atmosphärischer Luft. Denn der Zustand der verschiedenen Theile des Apparates nach der Explosion läfst schliefsen, dafs die Verbrennung nur eine sehr kurze Zeit, vermuthlich nicht länger als 3 oder 4 Secunden, dauerte. Die Gefahr, welche mit der Compression von Sauerstoffgas und Stickoxydulgas verbunden ist, läfst sich durch die Anwendung von nicht brennbaren Schmiermitteln vermeiden; eine concentrirte Lösung weicher Seife in destillirtem Wasser scheint sich hierzu ganz gut zu eignen.

Ueber die in den Früchten von *Gingko biloba* enthaltenen Säuren;

von *A. Béchamp* *).

In dem Saft des Fruchtfleisches von *Gingko biloba* hatten schon vor einigen Jahren Béchamp und Chevreul **) Buttersäure und homologe Säuren gefunden. Nach Béchamp's neuerer Untersuchung sind darin alle Säuren von der Ameisensäure bis zur Capronsäure enthalten. Durch Behandlung der aus diesem Säuregemische abgeschiedenen Capronsäure mit Phosphorchlorür stellte Béchamp das *Chlorcapronyl* $C_{12}H_{11}O_2Cl$ dar. Dasselbe ist eine farblose, leichtbewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft viel weniger als Chlorbutyryl und Chlorvaleryl; ist nur wenig spec. schwerer als Wasser, mit welchem es sich zu Chlorwasserstoffsäure und Capronsäure zersetzt; es siedet zwischen 136 und 140°, aber bei jeder Rectification zersetzt sich eine kleine Menge desselben, und der in der Retorte bleibende Rückstand riecht angenehm und ätherartig.

*) Im Auszug aus Compt. rend. LVIII, 135.

**) Compt. rend. LIII, 1225.

Chemisch-geologische Untersuchungen des devonischen Kalksteins und seiner Umwandlungsproducte aus der Umgebung von Giefsen;

von Dr. *Carl Huber*.

Die devonischen Kalksteine des Lahngebietes, welche bei Giefsen, in der Lindener Mark, den Spiriferensandstein *) überlagern, und welche bezüglich der Dolomit-, Eisen- und Manganerzbildung von grofsem Interesse sind, waren schon mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen **).

Mit zunehmender Porosität geht der dichte Kalkstein (Stringocephalenkalk ?) durch den dolomitischen Kalk in unregelmäfsig und unscharf begrenzte Dolomitmassen über, welche in ihren oberen Regionen als ein lockeres Aggregat bräunlich gefärbter Rhomboëder ausgebildet zu sein pflegen. Dieses Aggregat wird nicht selten aus Pseudomorphosen von Pyrolusit nach Dolomit zusammengesetzt und ist dann von schwarzer Farbe. Das sehr unregelmäfsig gestaltete Relief des Dolomitterrains wird gewöhnlich durch thonige Ablagerungen von zweierlei Art nivellirt. Die erste Art, die sich in ihrem Verlaufe den Dolomitformen mehr oder weniger anschmiegt, ist frei von tertiären Quarzgeröllen und Sand, ist ziegel-fleischroth, weifs und schwarz geflammt und führt

---

*) Herr Prof. A. Knop fand darin die characteristischen Leitfossilien des unteren devonischen Systems.

**) Vgl. v. Klipstein in Karsten und v. Dechen's Archiv f. Mineralogie u. s. w. XVII, 265; ferner Grandjean, N. Jahrb. f. Mineralogie u. s. w. 1844, 544; G. Bischof, Lehrb. der chem. u. phys. Geologie II, 1164; Dieffenbach, Text zur geol. Beschreibung d. Grofsh. Hessen, Section Giefsen, S. 20.

theils mulmige, theils zu krystallinischen Knollen concentrirte Eisen- und Manganerze, die meist durch Tagebau bergmännisch gewonnen werden. — Die zweite Art der Thonablagerungen, welche die vorige überdeckt und zu Tage liegt, stimmt mit den sandigen Tertiärthonen der Umgebung überein und füllt die Mulden der ersteren Ablagerung aus.

Es ist hinreichend bekannt, dafs diese geognostischen Vorkommnisse in der Weise erklärt werden, dafs entweder dem magnesiahaltigen Kalkstein durch irgend welche Kohlensäure enthaltende Gewässer Kalk als Bicarbonat entzogen oder Magnesia als Bicarbonat zugeführt wird, um in beiden Fällen Dolomit zu bilden, dafs ferner die als Bicarbonate schwerer löslichen Oxydule des Eisens und Mangans (stellenweise auch des Zinkoxydes) den früher zum Absatz gelangten Dolomit in leichter lösliches Bicarbonat überführen, während sie selbst als Monocarbonate abgesetzt und unter der Einwirkung atmosphärischen Sauerstoffs als unlösliche Oxyde, resp. Superoxyde an Ort und Stelle fixirt werden. — Die zunächst über den Dolomiten lagernde erzführende Thonschicht wird als schlammiges Residuum des aufgelösten und fortgeführten Kalks und Dolomits betrachtet.

In der Hoffnung, solche Stoffwanderungen innerhalb der beschriebenen Gebirgsarten auch chemisch durch etwaigen Nachweis spurenweise vorkommender und für gewisse Gruppen von Mineralien characteristischer Beimischungen verfolgen zu können, unternahm ich schon im Herbst 1861 meist nur qualitative Untersuchungen der folgenden Gesteine und Mineralien.

1) *Kalkstein* *). — Beim Auflösen dieses Gesteines in Salzsäure bleibt ein schwarzer, theilweise flockiger Rückstand, der beim Erhitzen gröfstentheils verbrennt und eine geringe

*) Vgl. auch Th. Engelbach in diesen Annalen CXXIII, 255.

Menge weifser Asche hinterläfst. Letztere erwies sich als aus Schwefelsäure, Kieselsäure, Kalk und etwas *Baryt* bestehend. — Die Lösung des Kalksteins enthielt aufser Kalk noch Eisen als Oxyd und Oxydul, Mangan, Spuren von Strontian, Magnesia, Kali, Natron und Lithion; von Säuren aufser Kohlensäure noch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Spuren von Chlor und Fluor.

Um die geringe Menge des Strontians nachzuweisen, bediente ich mich der von Herrn Prof. Engelbach (l. c.) angegebenen Methoden, nämlich den aufgelösten Kalk partiell zu fällen oder den caustisch gebrannten Kalk auszulaugen. Mittelst des Spectroscops wurde dann der Strontian wie auch die übrigen Stoffe erkannt.

Die Anwesenheit von Schwefelsäure in dem Kalksteine erklärt das Auftreten des Baryts (und Strontians ?) in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstand und den Umstand, dafs in dem Filtrat des caustisch gebrannten und mit Wasser ausgelaugten Kalksteins nur Spuren von Baryt nachzuweisen sind.

2) *Die dolomitischen Kalksteine,* welche ich untersuchte, enthielten natürlicherweise mehr Magnesia, als die eigentlichen Kalksteine. Mangan und Eisen waren gröfstentheils als höhere Oxyde vorhanden, was sich schon durch die braune Färbung zu erkennen gab, welche der poröse Dolomit zeigte. Rein weifse Stücke (in welchen also Eisen und Mangan nur als kohlensaure Salze enthalten sein konnten) zeigten kaum noch Spuren der genannten Metalle. Schwefelsäure und Kieselsäure konnten hier nicht nachgewiesen werden, so dafs sich also im Allgemeinen die Dolomite vor dem Kalksteine durch gröfsere Reinheit auszeichneten *). Strontian war noch in Spuren zu finden.

*) Vgl. hierüber Bischoff, chemische Geologie, erste Auflage, II, 1113 u. s. w.

3) *Psilomelan.* — Der wässerige Auszug des in trauben- und nierenförmigen Massen vorkommenden Erzes enthielt aufser organischen Substanzen nur Natron, gebunden an Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure *) und Chlor.

Die salzsaure Lösung ergab :

Kupfer, Eisen, Mangan, Thonerde, Kobalt, *Nickel* (letzteres mehr als Kobalt), aufserdem *Zink*, sodann Baryt, *Strontian*, Kalk, Magnesia, Kali, *Natron* und *Lithion*.

Der beim Auflösen des Psilomelans in Salzsäure bleibende weifse Rückstand bestand hauptsächlich aus scharfkantigen Bruchstücken von durchsichtigem Quarz, die aber gemengt waren mit einer thonigen Masse. Es wurde in ihm, nachdem er mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen war, aufser Kieselsäure noch Thonerde, Eisenoxyd und -oxydul neben grofsen Mengen von Magnesia nachgewiesen. — Titansäure war nicht darin zu entdecken.

Der Umstand, dafs bei Friederichsrode in Thüringen in dem dortigen Braunstein ein vanadinsäurehaltiges Kupfererz vorkommt, nämlich der Volborthit **), liefs mich vermuthen, dafs Vanadinsäure vielleicht auch in den hiesigen Manganerzen vorhanden sei, und ich prüfte daher etwa 100 Gramme des feingepulverten Psilomelans nach der Wöhler'schen Methode auf diese Säure. — Der Psilomelan wurde mit dem dritten Theile seines Gewichtes an salpetersaurem Natron eine Stunde lang in der Rothglühhitze erhalten und nach dem Erkalten die zerriebene Masse mit Wasser ausgekocht, bis das letztere nicht mehr gelb gefärbt wurde. Der filtrirte,

---

*) Dieselbe Säure fanden bekanntlich schon Deville und Debray in dem beim Erhitzen des Giefsener Braunsteins entweichenden Wasser. Compt. rend. L, 868.

**) Siehe H. Credner, Pogg. Ann. LXXIV, 546.

stark alkalische Auszug wurde mit Salpetersäure nahezu neutralisirt, gefällte Thonerde und Kieselsäure abfiltrirt und darauf das Filtrat mit Chlorbaryum vollständig ausgefällt, wobei die Lösung indessen etwas gelb gefärbt blieb. Der Barytniederschlag wurde ausgewaschen, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und längere Zeit gekocht. Das gelbe Filtrat wurde durch Zusatz von schwefliger Säure reducirt, mit Ammoniak übersättigt, dann mit Mehrfach-Schwefelammonium und Schwefel versetzt und längere Zeit digerirt. Nach dem Abfiltriren des überschüssigen ungelösten Schwefels wurde die braune Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der gröfstentheils aus Schwefel bestehende Niederschlag in einem Porcellantiegel verbrannt. Es blieb ein geringer, geschmolzener, rothbrauner Rückstand, der sich als Vanadinsäure erwies und alle Reactionen derselben sehr rein und unzweideutig ergab, so die schwarze Färbung des Kalisalzes durch Gerbsäurelösung, die von Werther angegebene Reaction mit wasserstoffsuperoxydhaltigem Aether *), sowie die im Oxydationsfeuer gelbe und im Reductionsfeuer grüne Phosphorsalzperle. — Leider konnte ich wegen Verlust keine quantitative Bestimmung vornehmen.

Dagegen bestimmte ich in einem anderen Psilomelan, der von der Grube Krackau bei Katzenellenbogen in Nassau herstammte und Pyrolusit enthielt, die darin ebenfalls vorhandene Vanadinsäure quantitativ. Es wurden 1000 Gramme des fein gepulverten Minerals in Arbeit genommen und daraus

*) Journal f. pract. Chemie LXXXIII, 195. Nach den von mir angestellten Versuchen steht aber diese Reaction an Empfindlichkeit derjenigen mit Gerbsäurelösung bei Weitem nach. Die Anwendung von *wässerigem* Wasserstoffsuperoxyd empfahl bekanntlich schon Barreswil, Compt. rend. XVI, 1085; Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., Bd. II, 533.

nach der oben angedeuteten Methode 0,0080 Grm. der reinen Säure gewonnen, was 0,0008 pC. entspricht.

Auch den Pyrolusit aus der Lindener Mark, wie er hier im Laboratorium angewandt wird und der etwa 78 pC. reines Hyperoxyd enthält, prüfte ich auf Vanadinsäure und erhielt aus 80 Grm. desselben 0,0020 Grm., entsprechend 0,0025 pC. Vanadinsäure.

4) *Ziegelrother Thon*, der die ganze Manganerzlagerstätte unmittelbar überdeckt und Mangan- sowie Eisenerze Knollen- und Nesterweise enthält. Ich wählte von Erzen freie Proben.

Der nach zwei Monate langem Stehen endlich klar gewordene wässerige Auszug des Thons enthielt neben organischen Substanzen etwas Magnesia, Natron und Lithion (dagegen kein Kali), gebunden an Phosphorsäure und Spuren von Chlor.

In der salzsauren Lösung fand ich Eisen als Oxyd und Oxydul, Spuren von Mangan, Thonerde, geringe Spuren von Kalk, etwas Magnesia, Kali, Natron und ziemlich bedeutende Mengen von Lithion. Von Säuren waren nur Kieselsäure und Spuren von Phosphorsäure aufzufinden.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand, welcher chemisch ausgeschiedene Kieselsäure (von der Zersetzung des Thones herrührend) enthielt, wurde mit saurem schwefelsaurem Ammoniak aufgeschlossen. Die Masse wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und der unlösliche weifse, aus Quarzsand und abgeschiedener Kieselsäure bestehende Rückstand abfiltrirt. Beim Auswaschen desselben ging das Waschwasser milchicht durchs Filter. — Die Lösung des Aufschusses enthielt der Hauptsache nach Thonerde, aufserdem Eisenoxyd und -oxydul, Magnesia und Natron, aber nur Spuren von Kali und Lithion. — Neben Kieselsäure war aber noch *Titansäure* nachzuweisen, die in dem durch saures schwefelsaures Ammoniak auf-

geschlossenen Rückstande sehr deutlich mit Zink reagirte, während, wie schon erwähnt, in dem salzsauren Aufschlufs keine Spur davon aufzufinden war.

Zur quantitativen Bestimmung der Titansäure wurden 14,74275 Grm. des bei 100° getrockneten Thones mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen und aus der Schmelze die Titansäure nach der Methode von Scheerer*) abgeschieden. Sie war vollständig eisenfrei und wog nach dem Glühen 0,30430 Grm. = 2,063 pC.

Auch Vanadinsäure **) liefs sich mit Sicherheit in diesem Thone nachweisen; derselbe scheint sogar nach einer approximativen Schätzung noch mehr davon zu enthalten, als der Braunstein.

5) *Fleischrother Thon*, der in unregelmäfsigen Partien in dem ziegelrothen vorzukommen und frei von Erzen zu sein pflegt, ergab folgendes analytische Resultat :

Im wässerigen Auszug : Organische Substanzen, ziemlich viel Magnesia, Natron und nur Spuren von Kali und Lithion, gebunden an Chlor und Spuren von Schwefel- und Phosphorsäure.

Im salzsauren Auszug fand ich : Eisen in beiden Oxydationsstufen, Thonerde, Spuren von Kalk, viel Magnesia, Natron, Lithion und Spuren von Kali, Spuren von Phosphorsäure.

In dem Aufschlufs mit saurem schwefelsaurem Ammoniak : Thonerde vorzugsweise, Eisenoxyd und -oxydul, Magnesia, Kali, Natron und Lithion; aufserdem wie in dem obigen ziegelrothen Thon *Titan*- und *Vanadinsäure.*

---

*) Diese Annalen CXII, 178.

**) Vanadium wurde auch im Thone von Gentilly durch P. Beauvallet, Compt. rend. XLIX, 301 und von Terreil, ebendas. LI, 94 aufgefunden.

6) *Efflorescenzen.* — Nach lange andauernder trockener Witterung beschlägt sich die Oberfläche des ziegelrothen Thones mit weifsen Efflorescenzen. Von diesen untersuchte ich den wässerigen Auszug. Derselbe reagirte neutral und es fand sich darin etwas Kalk, sehr viel Magnesia, Natron, Lithion und Spuren von Ammoniak, dagegen kein Kali. Von Säuren : Schwefelsäure, Spuren von Phosphorsäure, ziemlich viel Chlor und Salpetersäure in gar nicht unbedeutender Menge.

Der in Wasser unlösliche Antheil dieser Efflorescenzen bestand wesentlich aus Gypskryställchen.

Giefsen, im Februar 1864.

Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Monochloressigsäure;

von *P. de Wilde* *).

Wie die Essigsäure bei Einwirkung von Phosphorchlorür Chloracetyl, so giebt die Monochloressigsäure bei Einwirkung von Phosphorchlorür einfach-gechlortes Chloracetyl. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt P. de Wilde, Monochloressigsäure in einer tubulirten Retorte, die mit einer Kühlröhre so versehen ist, dafs das Verdampfende condensirt zurückfliefst, auf 100° zu erhitzen, Phosphorchlorür durch eine fein ausgezogene Glasröhre tropfenweise zutreten zu lassen, wo heftige Einwirkung unter Entwickelung von etwas Chlorwasserstoffsäure (in Folge einer secundären Reaction) statt hat

*) Im Auszug aus d. Bulletins de l'Académie R. de Belgique [2] T. XVI, n° 12.

und bald sich Phosphorigsäurehydrat als weifse syrupartige Masse ausscheidet, nach beendeter Einwirkung zu destilliren und das Destillat wiederholt unter Aufsammlung des bei 105° Uebergehenden zu rectificiren. Das in dieser Art erhaltene Product besitzt die Eigenschaften des durch Einwirkung von Chlor auf Chloracetyl erhaltenen einfach-gechlorten Chloracetyls, und seine Zusammensetzung entsprach der Formel $Є_2H_2Cl_2Θ$.

Eigenschaften des Kupferchlorürs.

Dafs das weifse Kupferchlorür sich am Licht dunkel färbt, ist bekannt. Am Auffallendsten ist diese Empfindlichkeit für das Licht an dem in kleinen Tetraëdern krystallisirten Chlorür wahrzunehmen. Sie ist in der That so grofs, dafs schon nach fünf Minuten die Krystalle im directen Sonnenlicht vollkommen dunkel kupferfarben und metallglänzend werden. Im Sonnenschein betrachtet könnte man sie für Krystalle von metallischem Kupfer halten. Das Chlorür mufs sich dabei zur Verhütung der Oxydation in wässeriger schwefliger Säure befinden. Die Veränderung geht indessen nur an der Oberfläche der Masse vor sich, indem die undurchsichtig gewordenen Krystalle den Zutritt des Lichts zu den darunter liegenden abhalten; es können daher nur kleine Mengen, in langen Röhren dünn unter schwefliger Säure ausgebreitet und häufig bewegt, vollständig verwandelt werden. Die schweflige Säure ist hierbei ohne Mitwirkung, die Veränderung geht auch unter reinem Wasser vor sich. Auf das

geschmolzene trockene Chlorür dagegen wirkt das Licht nicht. Bei starker Vergröfserung erscheinen die kupferfarbenen Blättchen mit bläulicher Farbe durchscheinend. An der Luft oxydiren sie sich eben so rasch wie im farblosen Zustand zu grünem Oxychlorid. In Salzsäure sind sie leicht löslich, Kali fällt daraus gelbes Oxydulhydrat. Wahrscheinlich ist dieser kupferfarbene Körper ein *Oxychlorür*, entstanden unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff.

Die zweckmäfsigste Darstellungsweise des krystallinischen Kupferchlorürs, die auch als leicht ausführbarer Vorlesungsversuch benutzt werden kann, besteht darin, dafs man Kupfervitriol und Kochsalz zu gleichen Aequivalentgewichten in der eben erforderlichen Menge Wassers auflöst und in diese Lösung schwefligsaures Gas leitet. Das Chlorür scheidet sich als ein aus kleinen Tetraëdern bestehendes weifses Krystallpulver ab, das man mit wässeriger schwefliger Säure durch Decantiren auswascht. Man kann es nicht ohne Veränderung mit reinem Wasser waschen. Es wird dadurch zuerst gelb und dann hellbraun oder violett. In siedendem Wasser wird es zuerst gelb, dann lebhaft ziegelroth. Auch diese Substanz, die wahrscheinlich ein Oxychlorürhydrat ist, wird in Berührung mit der Luft schon nach kurzer Zeit grün.

W.

Bemerkung bezüglich der specifischen Wärme zusammengesetzter Gase.

In der vor Kurzem erschienenen dritten und vierten Lieferung des IX. Bandes des Handwörterbuchs der Chemie findet sich ein Artikel über die specifische Wärme gasförmiger Körper, von Holtzmann bearbeitet.

Am Schlusse dieses Aufsatzes bemerkt der Verfasser wörtlich : „Die specifischen Wärmen der einfachen Gase scheinen für gleiche Volume gleich grofs zu sein. — Bei einigen der zusammengesetzten Gase scheint die specifische Wärme gleich der Summe der specifischen Wärmen der Bestandtheile zu sein. — Bei einigen Gasen stimmt aber diese von Clausius und später von Buff aufgestellte Regel auch nicht entfernt, während man im Allgemeinen wohl ein beiläufiges Zutreffen zugeben mufs.“

Diese wenigen Zeilen enthalten zwei Unrichtigkeiten, wie ich in dieser Zeitschrift hervorzuheben wünsche, weil darin die in Betracht kommenden Aufsätze von Clausius und mir veröffentlicht worden sind. Es ist nicht richtig : dafs die specifische Wärme zusammengesetzter Gase gleich sei der Summe der specifischen Wärmen ihrer Bestandtheile; wohl aber kann, vollkommenen Gaszustand vorausgesetzt, die specifische Wärme bei constantem Volum eines zusammengesetzten Gases aus den specifischen Wärmen bei constantem Gasvolume der Bestandtheile durch Rechnung abgeleitet werden, und zwar nach einer Regel, welche nicht, wie Holtzmann sagt, zuerst von Clausius und dann von mir aufgestellt wurde, sondern die von mir in diesen Annalen Bd. CXV, S. 301 mitgetheilt worden ist. Clausius hat in seinem später (diese Annalen Bd. CXVIII, S. 106)

publicirten Aufsatze nur die Priorität von *einer* der Grundlagen, worauf sich jene Rechnung stützt, für sich in Anspruch genommen, und mit Recht in Anspruch nehmen können.

Hätte Holtzmann, da er doch den Aufsatz von Clausius citirt hat, auch auf den von mir im CXV. Bd., S. 301 dieser Annalen veröffentlichten hingewiesen, so würde er mir diese Bemerkung erspart haben.

H. Buff.

Berichtigungen zu Band CXXIX der Annalen.

Seite	62	Zeile	12	v.	u.	*statt* 1380,0	*lies*	1386,0
„	62	„	5	„	„	„ 941,01	„	944,05
„	62	„	4	„	„	„ 940,58	„	941,01
„	62	„	2	„	„	„ 3,26	„	3,36
„	66	„	11	„	o.	„ 100,00	„	100,79 (in Analyse Nr. 2)
„	74	„	9	„	„	„ mit ClH behandelte	*lies*	mit ClH und nachher mit NaO behandelte
Seite	74	Zeile	1	v.	u.	*statt* 59,14	*lies*	59,15
„	76	„	14	„	o.	„ 152,44	„	152,94
„	76	„	14	„	„	„ 152,81	„	153,81
„	76	„	5	„	u.	„ 5,58	„	5,07
„	76	„	4	„	„	„ 4,63	„	4,21
„	76	„	3	„	„	„ 114,97	„	114,34
„	76	„	2	„	„	„ 62,95	„	62,44
„	77	„	1	„	o.	„ 1,49	„	1,50
„	77	„	2	„	„	„ 153,3	„	154,1
„	77	„	3	„	„	„ 54,8	„	54,6.

Ausgegeben den 15. Juni 1864.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

